

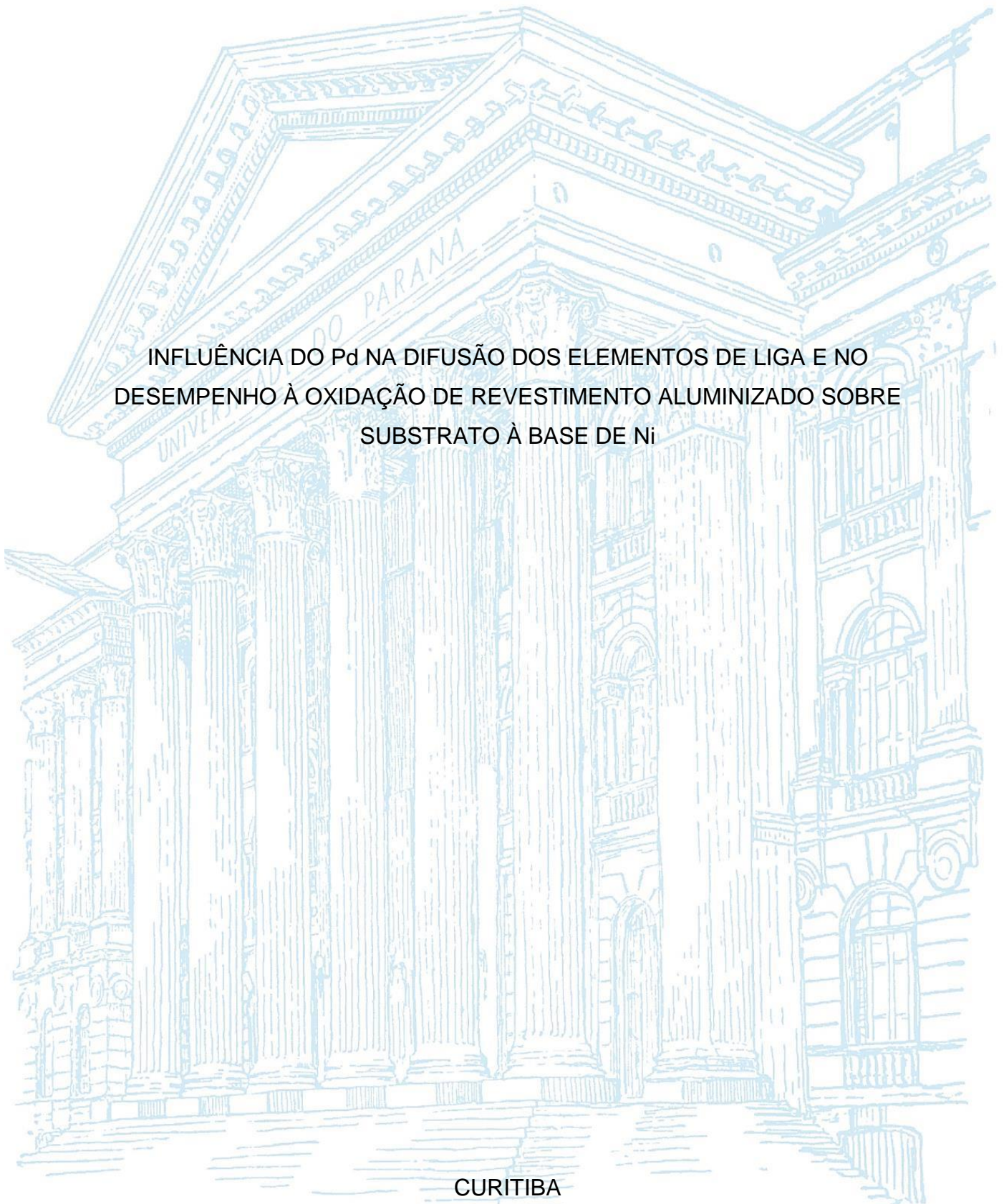
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDERSON PAULETTI

INFLUÊNCIA DO Pd NA DIFUSÃO DOS ELEMENTOS DE LIGA E NO
DESEMPENHO À OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTO ALUMINIZADO SOBRE
SUBSTRATO À BASE DE Ni

CURITIBA

2018



EDERSON PAULETTI

INFLUÊNCIA DO Pd NA DIFUSÃO DOS ELEMENTOS DE LIGA E NO
DESEMPENHO À OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTO ALUMINIZADO SOBRE
SUBSTRATO À BASE DE Ni

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Ciências, Área de Concentração em Engenharia e Ciência dos Materiais, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Setor de Tecnologia e Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Titular Dra. Ana Sofia C. M. d' Oliveira.

CURITIBA

2018

P326i

Pauletti, Ederson

Influência do Pd na difusão dos elementos de liga e no desempenho à oxidação de revestimento aluminizado sobre substrato à base de Ni / Ederson Pauletti. – Curitiba, 2018.

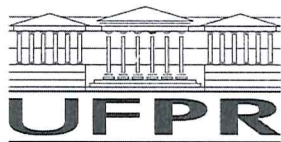
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira .

1. Ligas resistentes ao calor. 2. Alumina. 3. Oxidação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Oliveira, Ana Sofia Clímaco Monteiro de. III. Título.

CDD: 669.9

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **EDERSON PAULETTI** intitulada: **INFLUÊNCIA DO Pd NA DIFUSÃO DOS ELEMENTOS DE LIGA E NO DESEMPENHO À OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTO ALUMINIZADO SOBRE SUBSTRATO À BASE DE Ni**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Fevereiro de 2018.

ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA
Presidente da Banca Examinadora

RICARDO DIEGO TORRES
Avaliador Externo

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Avaliador Interno

ANTONIO EDUARDO MARTINELLI
Avaliador Externo

RODRIGO PERITO CARDOSO
Avaliador Interno

Prof. Dr. César Augusto Dartora
Coordenador do PIPE
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais
Universidade Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

Aos meus Pais, Getulio Angelo Pauletti e Maria Mazurek Pauletti. É difícil expressar tudo que Eles significam em apenas algumas linhas deste agradecimento. Tudo que penso em escrever aqui é pouco diante de todo o apoio, preocupação, compreensão, incentivo e confiança. As lágrimas vêm aos olhos e limito-me a um simples muito obrigado por tudo. Eles foram a base para que o trabalho chegasse no patamar alcançado.

À Professora Sofia por abrir-me as portas da UFPR, pelo incentivo em cada etapa deste trabalho e por todos os conselhos que muitas vezes se estendiam além deste trabalho de pesquisa.

Ao Edson Hiromassa Takano, pelas diversas contribuições a este trabalho e principalmente pela amizade durante todos esses anos de Doutorado.

Ao casal Hudison Loch Haskel e Rosane Malacarne pela amizade, inclusive até os dias de hoje, e ajuda durante o tempo de moradia no casarão.

A todos os meus Professores. Agradeço pelo esforço e dedicação em ensinar-me, apesar da falta de apoio e incentivo à profissão.

Aos amigos do dia a dia de laboratório, e também aos colegas dos Laboratórios de Tecnologia em Plasma e Aspersão Térmica. Não vou citar nomes para não tornar este texto longo em demasia. Cada um que colaborou com este trabalho, que teve e/ou tem minha amizade, saberá quando ler este parágrafo. Deixo aqui meus singelos agradecimentos a todos.

A todos os amigos e familiares que, indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Ao LORXI (Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação) e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas análises.

À PETROBRÁS, pelo financiamento do projeto do qual este trabalho foi vinculado e à CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

“Our greatest weakness lies in giving up. The most certain way to succeed is always to try just one more time.”

Thomas A. Edison

RESUMO

A Pt conduz à melhoria do desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados, formados em superliga à base de Ni. Grupos de pesquisa tem avaliado a substituição da Pt por elementos do *platinum group metals* (PGM), buscando formar revestimentos aluminizados com propriedades similares aquelas dos modificados com Pt e menor custo. Este trabalho de pesquisa avalia o impacto do Pd nos mecanismos de formação e desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados. Camadas de Pd com diferentes espessuras foram eletrodepositadas na superfície de uma superliga de Ni NI-183, seguida de aluminização em caixa (*pack aluminization*) em alta atividade de Al. As características das estruturas aluminizadas modificadas com Pd e sem modificação foram investigadas e comparadas aos revestimentos modificados com Pt. Os resultados mostram que o Pd reduz a força motriz de difusão do Al para formação do revestimento, aumenta a difusão externa de Ni do substrato para o revestimento e reduz a difusão de elementos de liga (Cr e Ti) para a camada de intermetálicos. Em contraste, a Pt aumenta a força motriz para difusão do Al e a mobilidade do Al na matriz intermetálica do revestimento aluminizado. Essas características têm impacto direto nos filmes óxidos formados na superfície dos revestimentos. Para investigar a influência do Pd no filme óxido, os revestimentos aluminizados (sem modificação e modificados com Pd) foram expostos à oxidação isotérmica a 1000 °C por 200 h. A modificação do revestimento com Pd reduziu o desempenho à oxidação do revestimento e a aderência do filme óxido. O reduzido desempenho à oxidação é associado à reduzida taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante a oxidação isotérmica. Esse comportamento é consequência do impacto do Pd na redução da difusão de Cr para a camada externa do revestimento, reduzindo a formação de Cr_2O_3 que atua como nucleador da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. O Pd também reduz a difusão de Co, Ti e elementos refratários para a camada externa dos revestimentos aluminizados. Novamente um comportamento contrastante com o observado quando da utilização da Pt que tem pouco influência na difusão de elementos refratários para a camada de intermetálicos e conduz à melhoria do desempenho à oxidação do revestimento. O excelente comportamento à oxidação é resultado da Pt favorecer a formação e manutenção do filme contínuo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A reduzida aderência do filme de Al_2O_3 , em revestimentos modificados com Pd, é resultado da grande quantidade de vazios e defeitos na interface $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. O mecanismo associado a este comportamento foi a preferencial difusão externa catiônica (*outward-cationic diffusion*), predominante quando da formação da forma metaestável da alumina ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), forma polimórfica predominante na superfície dos revestimentos modificados com Pd. Diferentemente do impacto do Pd, a Pt reduz a quantidade de vazios e defeitos na interface $\beta(\text{Ni,Pt})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Palavras-chave: Superliga de Ni. Aluminização em caixa. $\beta(\text{Ni, Pd})\text{Al}$. Oxidação a altas temperaturas. Polimorfismo da Al_2O_3 .

ABSTRACT

Pt improves the oxidation performance of aluminized coatings, formed on Ni-based superalloys. Research groups has motivated the search for a competitive alternative elements from the platinum group metals (PGM), that allows to produce aluminized coatings with similar properties to those modified with Pt and reduced cost. This research assessed the impact of Pd on the mechanisms acting during the formation and oxidation performance of aluminized coatings. Layers of Pd with different thicknesses were electroplated on surface of Ni-based superalloy NI-183 followed by pack aluminizing in high Al activity. The characteristics of aluminized coatings modified or not with Pd were investigated and compared to those obtained with Pt. Analysis of the results show that Pd reduces the driving force for Al diffusion during the formation of coatings, increases the external Ni diffusion from the substrate towards the surface and reduces the diffusion of alloy elements (Cr and Ti) into the intermetallic layer. In contrast, Pt increased the driving force for Al diffusion and the mobility of Al at intermetallic layer of aluminized coating. These characteristics have a direct impact on the oxide film formed on coatings. To investigate the influence of Pd in the oxide film, the aluminized coatings (modified or not with Pd) were exposed at isothermal oxidation at 1000 °C for 200 hours. It was shown that the modification of coating with Pd reduce the oxidation performance of aluminized coatings and the adhesion of the oxide film. The reduced transformation rate $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ accounts for reduced oxidation performance. This behavior is a consequence of the impact of Pd on the reduction of Cr diffusion towards the external layer of aluminized coatings reducing the formation of Cr_2O_3 that acts as nucleator for $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The Pd also reduces the diffusion of Co, Ti and refractory elements for external layer of aluminized coatings. Again a contrasting behaviour with that observed when using the Pt that has a low influence in the diffusion of refractory elements into the intermetallic layer and enhances oxidation performance of coatings. The higher oxidation performance occurs because Pt favors the formation and maintenance of an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ continuous film. The reduced adhesion of Al_2O_3 film on aluminized coatings modified with Pd, is result of larger voids and defects density at the interface $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The mechanism associated with this behavior was the outward-cationic diffusion predominant during the growth of metastable alumina ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), polymorphic form predominant at surface of aluminized coatings modified with Pd. Differently of influence of Pd, the Pt reduces the voids at interface $\beta(\text{Ni,Pt})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Keywords: Ni-base superalloy. Pack aluminization. $\beta(\text{Ni, Pd})\text{Al}$. Oxidation at high temperatures. Polymorphism of Al_2O_3 .

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	– a) MICROESTRUTURA DE UMA SUPERLIGA DE Ni ASTROLOY, ENVELHECIDA EM DIFERENTES TEMPERATURAS, COMPOSTA POR MATRIZ $\gamma(\text{Ni})$ CFC, PRECIPITADOS γ' E CARBETOS NOS CONTORNOS DE GRÃO; b) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DESTACANDO AS DIFERENTES FASES IDENTIFICADAS EM SUPERLIGAS DE Ni	22
FIGURA 2	– ESQUEMA EXIBINDO REVESTIMENTO COM MATRIZ INTERMETÁLICA ORDENADA TIPO B2 $\beta(\text{NiAl})$ QUE ATUA COMO RESERVA DE Al PARA FORMAÇÃO DO FILME CONTÍNUO DE $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ NA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO .	24
FIGURA 3	– ESQUEMA MOSTRANDO O SISTEMA PARA A ALUMINIZAÇÃO EM CAIXA. ESTÃO DESTACADOS DOIS MODOS DE PROCESSAMENTO: <i>OUT-OF-PACK DIFFUSION</i> E COM SUBSTRATO IMERSO NA PACK MISTURA	28
FIGURA 4	– ESQUEMA MOSTRANDO A SEQUÊNCIA DE PASSOS PARA DEPOSIÇÃO DE Al NA LIGA DE Ni	29
FIGURA 5	– VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE INTERDIFUSÃO A 950 °C E 1150 °C (a); E DA RELAÇÃO $D_{\text{Ni}}/D_{\text{Al}}$ A 1100 °C (b), COM A ESTEQUIOMETRIA DO INTERMETÁLICO $\beta(\text{NiAl})$	32
FIGURA 6	– MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS EM SUPERLIGA À BASE DE Ni, JUNTAMENTE COM SUAS RESPECTIVAS MICROESTRUTURAS: a E b) PROCESSO LTHA (<i>INWARD DIFFUSION</i>); c E d) PROCESSO HTLA (<i>OUTWARD DIFFUSION</i>).....	35
FIGURA 7	– DIAGRAMA TERNÁRIO Ni-Al-Pd, ISOTERMA A 850 E 1000 °C..	38
FIGURA 8	– REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS EM SUPERLIGA DE Ni IN 100 OBTIDOS PELO PROCESSO BAIXA TEMPERATURA (700 °C) ALTA ATIVIDADE DE Al (LTHA): a) MODIFICADO COM Pd; b) SEM MODIFICAÇÃO	39

FIGURA 9	–	REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS E PERFIS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS MODIFICADOS COM Pd: a E c) BAIXA ATIVIDADE DE Al, ALTA TEMPERATURA (1050 °C); b E d) ALTA ATIVIDADE DE Al BAIXA TEMPERATURA (700 °C), SEGUIDO DE TRATAMENTO TÉRMICO (1085 °C)	40
FIGURA 10	–	PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE PARES DE DIFUSÃO APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 1050 °C POR 16 h: a) NiAl/PdAl; b) NiAl/Pd ₂ Al; c) (50 Al; 20 Ni; 30 Pd)/ (40 Al; 30Ni; 30 Pd); d) (50 Al; 22,5 Ni; 27,5 Pd)/ (40 Al; 22,5 Ni; 37,5 Pd)	42
FIGURA 11	–	COEFICIENTE DE INTERDIFUSÃO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Pd, OBTIDO A PARTIR DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FIGURA 10.a, UTILIZANDO-SE O MÉTODO DE BOLTZMANN-MATANO.....	43
FIGURA 12	–	REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS EM ALTA TEMPERATURA ALTA ATIVIDADE DE Al: a) MODIFICADO COM Pt; b) MODIFICADO COM Pd; c) MODIFICADO COM Pt/Pd	45
FIGURA 13	–	IMAGENS DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS EM LIGA IN 100, APÓS OXIDAÇÃO CÍCLICA A 1100 °C POR 1000 CICLOS: a) SEM MODIFICAÇÃO; b) MODIFICADO COM CAMADA DE Pd – 20 % Ni	47
FIGURA 14	–	RESULTADOS DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS SEM MODIFICAÇÃO E MODIFICADOS COM Pd.....	48
FIGURA 15	–	SEÇÃO TRANSVERSAL DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 2000 h: a) MODIFICADO COM Pd; b) MODIFICADO COM Pd-20 % Ni; c) MODIFICADO COM Pd+Ni; d) SEM MODIFICAÇÃO.....	49
FIGURA 16	–	RESULTADOS DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS: a) CURVAS DE CINÉTICA DE OXIDAÇÃO A 1100 °C; SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS APÓS A OXIDAÇÃO: b) MODIFICADO COM Pt; c) MODIFICADO COM Pt/Pd; d) SEM MODIFICAÇÃO	52

FIGURA 17 –	FATORES QUE CONTRIBUEM PARA A DEGRADAÇÃO DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO DURANTE EXPOSIÇÃO EM ATMOSFERA OXIDANTE EM ELEVADAS TEMPERATURAS.....	54
FIGURA 18 –	MICROESTRUTURA DA SUPERLIGA NI-183: a) VISÃO GERAL MOSTRANDO OS PRECIPITADOS DE Ti, Ta E W; b) DETALHE DA MATRIZ γ (Ni) COM PRECIPITADOS γ' (Ni ₃ Al)	57
FIGURA 19 –	SEQUÊNCIA UTILIZADA PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd NA SUPERLIGA NI-183.....	57
FIGURA 20 –	SISTEMA PARA ELETRODEPOSIÇÃO.....	59
FIGURA 21 –	ESQUEMA DA CAMADA DE Ni ELETRODEPOSITADA, ANTERIOR À PREPARAÇÃO METALOGRAFICA, NA SUPERFÍCIE DO FILME ÓXIDO	64
FIGURA 22 –	IMAGENS OBTIDAS EM MEV (MODO BSE) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS A 1030 °C: a) SEM MODIFICAÇÃO; b E c) MODIFICADOS COM CAMADAS DE Pd COM 8,0 e 9,6 μ m, RESPECTIVAMENTE	67
FIGURA 23 –	ESPESSURAS DAS CAMADAS DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS A 1030 °C: a) CAMADA DE INTERMETÁLICOS; b) CAMADA EXTERNA; c) IDZ.....	68
FIGURA 24 –	IMAGENS OBTIDAS EM MEV (MODO BSE) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS A 1100 °C MODIFICADOS COM CAMADAS DE Pd DE: a) 3,2 μ m; b) 4,8 μ m.....	69
FIGURA 25 –	ESPESSURAS DAS CAMADAS DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS A 1100 °C: a) CAMADA DE INTERMETÁLICOS; b) CAMADA EXTERNA; c) IDZ.....	70
FIGURA 26 –	RESULTADOS DE DRX DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS SEM MODIFICAÇÃO E MODIFICADOS COM Pd	71
FIGURA 27 –	PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARA O REVESTIMENTO ALUMINIZADO A 1030 °C SEM MODIFICAÇÃO	72
FIGURA 28 –	PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARA O REVESTIMENTO ALUMINIZADO A 1030 °C MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 8,0 μ m DE ESPESSURA.....	72

FIGURA 29	–	PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARA O REVESTIMENTO ALUMINIZADO A 1030 °C MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 9,6 µm DE ESPESSURA.....	73
FIGURA 30	–	PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARA O REVESTIMENTO ALUMINIZADO A 1100 °C MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 3,2 µm DE ESPESSURA.....	73
FIGURA 31	–	PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARA O REVESTIMENTO ALUMINIZADO A 1100 °C MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 4,8 µm DE ESPESSURA.....	74
FIGURA 32	–	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS ELEMENTOS NA CAMADA EXTERNA DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS: a) Pd; b) Ti; c) Cr	82
FIGURA 33	–	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DIFERENÇAS NA MICROESTRUTURA DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS: a) SEM MODIFICAÇÃO; b) MODIFICADO COM Pd	84
FIGURA 34	–	CURVAS DE CINÉTICA DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C PARA OS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS SEM MODIFICAÇÃO (0 µm), MODIFICADOS COM Pd E SUPERLIGA DE Ni	86
FIGURA 35	–	IMAGENS OBTIDAS EM MEV (MODO BSE) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS SEM MODIFICAÇÃO (a) E MODIFICADOS COM CAMADA DE Pd COM 8,0 µm (b) E 9,6 µm (c), APÓS A OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h	87
FIGURA 36	–	AMPLIAÇÕES NA INTERFACE $\beta(\text{Ni, Al})/\text{Al}_2\text{O}_3$ OU $\beta(\text{Ni, Pd})\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IDENTIFICADAS NA FIGURA 35) PARA OS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS: SEM MODIFICAÇÃO (a) E MODIFICADOS COM CAMADAS DE: (b) 8,0 µm E (c) 9,6 µm DE Pd, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h	88
FIGURA 37	–	a) RESULTADO DE DRX DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h; b E c) AMPLIAÇÕES MOSTRANDO O ALARGAMENTO DOS PICOS DA $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ E $\beta(\text{NiAl})$ COM A	

	VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Pd, RESPECTIVAMENTE.....	89
FIGURA 38 –	PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO SEM MODIFICAÇÃO, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h.....	90
FIGURA 39 –	PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO REVESTIMENTO MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 8,0 µm, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h.....	91
FIGURA 40 –	PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO REVESTIMENTO MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 9,6 µm, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h.....	92
FIGURA 41 –	COMPOSIÇÃO QUÍMICA, OBTIDA POR EDS, EM REGIÕES ESPECÍFICAS DA CAMADA EXTERNA DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h: a) SEM MODIFICAÇÃO; b) Pd (8,0 µm); c) Pd (9,6 µm)	93
FIGURA 42 –	MORFOLOGIA DOS ÓXIDOS FORMADOS NA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS, OBTIDAS EM MEV (MODO SE), APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h: a) MODIFICADO COM Pd (9,6 µm); b) SEM MODIFICAÇÃO.....	94
FIGURA 43 –	MAPEAMENTO CONFOCAL RAMAN NA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 9,6 µm, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h: a) MAPEAMENTO NA FAIXA DE ESPECTRAL DE 14.308 A 14.472 cm ⁻¹ (α-Al ₂ O ₃); b) MAPEAMENTO NA FAIXA ESPECTRAL DE 14.506 A 14.663 cm ⁻¹ (θ-Al ₂ O ₃); c) MAPEAMENTO CONJUNTO MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DAS FORMAS POLIMÓRFICAS DA Al ₂ O ₃ ; d E e) ESPECTROS EM REGIÕES ESPECÍFICAS DA SUPERFÍCIE	96
FIGURA 44 –	MAPEAMENTO CONFOCAL RAMAN NA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO SEM MODIFICAÇÃO APÓS, OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h: a) MAPEAMENTO NA FAIXA DE ESPECTRAL DE 14.308 A 14.472 cm ⁻¹ (α-Al ₂ O ₃); b) MAPEAMENTO NA FAIXA ESPECTRAL	

	DE 14.506 A 14.663 cm^{-1} ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$); c) MAPEAMENTO CONJUNTO MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DAS FORMAS POLIMÓRFICAS DA Al_2O_3 ; d E e) ESPECTROS EM REGIÕES ESPECÍFICAS DA SUPERFÍCIE	97
FIGURA 45 –	COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN OBTIDOS NA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS SEM MODIFICAÇÃO E MODIFICADO COM Pd (Pd 9,6 μm), APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h: a) REGIÕES SOMENTE COM BANDAS DE $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) REGIÕES COM BANDAS DE $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ E $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	98
FIGURA 46 –	MORFOLOGIA DE ÓXIDOS FORMADOS NA SUPERFÍCIE DE REVESTIMENTOS $\beta(\text{NiAl})$: a) EM FORMA DE AGULHAS (<i>NEEDLELIKE MORPHOLOGY</i>), CARACTERÍSTICA DA $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) FORMA DE PLAQUETAS (<i>PLATELETLIKE MORPHOLOGY</i>), CARACTERÍSTICA DA $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	102
FIGURA 47 –	REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS COMPARANDO A SEÇÃO TRANSVERSAL, PRÓXIMO À INTERFACE $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS APÓS A OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA: a) MODIFICADO COM Pd; b) SEM MODIFICAÇÃO	106
FIGURA 48 –	PLOTAGEM DE ARRHENIUS DA CONSTANTE PARABÓLICA PARA A OXIDAÇÃO DO $\beta(\text{NiAl})$	106
FIGURA 49 –	COMPARAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE DOPANTES SOBRE A DIFERENÇA DE ENERGIA ENTRE θ E $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. VALORES POSITIVOS INDICAM MAIOR ESTABILIDADE PARA A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	108
FIGURA 50 –	ESQUEMA EXIBINDO A EVOLUÇÃO DO FILME ÓXIDO E VAZIOS INTERFACIAIS EM REVESTIMENTOS NiAl	111
FIGURA 51 –	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA IDENTIFICANDO CADA CAMADA DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO	121
FIGURA 52 –	IMAGENS OBTIDAS EM MEV (MODO BSE), JUNTAMENTE COM O PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA, NA SEÇÃO TRANSVERSAL DA SUPERFÍCIE DA LIGA DE Ni, MODIFICADA COM ESPESSURA INICIAL DE CAMADA DE Pd COM: a) 3,2 μm ;	

	b) 4,8 μm ; c) 8,0 μm ; d) 9,6 μm , APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 830 °C POR 2 h.....	122
FIGURA 53 –	ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA DO Cr^{3+} EM ALUMINAS α , θ e γ . AS LINHAS PONTILHADAS CORRESPONDEM AO ESPECTRO LIVRE DE ESTADO DE TENSÕES PARA AS ALUMINAS α E θ . AS LINHAS SÓLIDAS CORRESPONDEM ÀS ALUMINAS SOB ESTADO DE TENSÕES	125
FIGURA 54 –	MAPEAMENTO CONFOCAL RAMAN NA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO SEM MODIFICAÇÃO, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C: a) MAPEAMENTO NA FAIXA DE ESPECTRAL DE 14.308 A 14.472 cm^{-1} ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); b) MAPEAMENTO NA FAIXA ESPECTRAL DE 14.506 A 14.663 cm^{-1} ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$); c) MAPEAMENTO CONJUNTO MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DAS FORMAS POLIMÓRFICAS DA Al_2O_3 ; d E e) ESPECTROS EM REGIÕES ESPECÍFICAS DA SUPERFÍCIE	126
FIGURA 55 –	MAPEAMENTO CONFOCAL RAMAN NA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 9,6 μm , APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C: a) MAPEAMENTO NA FAIXA DE ESPECTRAL DE 14.308 A 14.472 cm^{-1} ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); b) MAPEAMENTO NA FAIXA ESPECTRAL DE 14.506 A 14.663 cm^{-1} ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$); c) MAPEAMENTO CONJUNTO MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DAS FORMAS POLIMÓRFICAS DA Al_2O_3 ; d E e) ESPECTROS EM REGIÕES ESPECÍFICAS DA SUPERFÍCIE	127

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	–	CONTRIBUIÇÕES DA LITERATURA IDENTIFICADAS PARA LIGAS NiAlPd E REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS EM LIGAS DE Ni MODIFICADAS COM Pd POR <i>PACK ALUMINIZATION</i>	46
TABELA 2	–	CONTRIBUIÇÕES DA LITERATURA SOBRE A INFLUÊNCIA DO Pd NO DESEMPENHO À OXIDAÇÃO A ELEVADAS TEMPERATURAS DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS	53
TABELA 3	–	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERLIGA NI-183 (EM % DE PESO).....	56
TABELA 4	–	SEQUÊNCIA DE LIMPEZA DA SUPERFÍCIE DA SUPERLIGA DE Ni PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd.....	58
TABELA 5	–	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd	59
TABELA 6	–	ETAPAS E PARÂMETROS UTILIZADOS PARA ATIVAÇÃO SUPERFICIAL DA SUPERLIGA NI-183	60
TABELA 7	–	COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO OU BANHO ELETROLÍTICO UTILIZADOS PARA ATIVAÇÃO SUPERFICIAL DA SUPERLIGA NI-183.....	60
TABELA 8	–	REAGENTES ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA PREPARAÇÃO DO BANHO DE Pd PARA ELETRODEPOSIÇÃO	61
TABELA 9	–	PARÂMETROS UTILIZADOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd NA SUPERFÍCIE DA LIGA NI-183.....	62
TABELA 10	–	TEMPERATURAS DE ALUMINIZAÇÃO UTILIZADAS NA LIGA NI-183 MODIFICADA COM DIFERENTES ESPESSURAS DE CAMADA DE Pd	63
TABELA 11	–	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CAMADAS DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS APÓS O PROCESSAMENTO (EM % at.)	75
TABELA 12	–	COMPARAÇÃO ENTRE AS CARACTERÍSTICAS, OU MECANISMO IDENTIFICADO, DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS MODIFICADOS COM Pd E Pt	80

TABELA 13 –	ALTERAÇÃO MICROESTRUTURAL CAUSADA DEVIDO À MODIFICAÇÃO DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO COM Pd E MECANISMO PROPOSTO	84
TABELA 14 –	COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO IDENTIFICADO DA INFLUÊNCIA DO Pd E Pt NA OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS	113

LISTA DE SIGLAS

BSE	–	Modo de imagem no qual o detector de elétrons retroespalhados é utilizado, do inglês, <i>backscattered electrons</i>
CVD	–	Técnica de deposição química a vapor, do inglês, <i>chemical vapor deposition</i>
DFT	–	Teoria do funcional da densidade, do inglês, <i>density functional theory</i>
DRX	–	Difração de raios X
EDS	–	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
HTHA	–	Processo alta temperatura alta atividade, do inglês, <i>high temperature high activity</i>
HTLA	–	Processo alta temperatura baixa atividade, do inglês, <i>high temperature low activity</i>
IDZ	–	Região de interdifusão, do inglês, <i>interdiffusion zone</i>
LTHA	–	Processo baixa temperatura alta atividade, do inglês, <i>low temperature high activity</i>
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
PGM	–	Grupo de metais nobres: Pt, Rh, Pd, Ru, Os e Ir, com algumas propriedades físicas e químicas similares, do inglês, <i>platinum group metals</i>
SE	–	Modo de imagem no qual o detector de elétrons secundários é utilizado, do inglês, <i>secondary electron</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A	–	Área (cm ²)
\tilde{D}	–	Coeficiente de interdifusão (cm ² /s)
D_i	–	Coeficiente de difusão do elemento i (cm ² /s)
D_{ij}^n	–	Termo cruzado do coeficiente de difusão que mede a influência do elemento j na mobilidade do elemento i na matriz n (cm ² /s)
d	–	Distância de difusão (cm)
J_i	–	Fluxo difusivo do elemento i (mols/s.cm ²)
K	–	Constante cinética de aluminização (mg ² /cm ⁴ .s)
k_g	–	Constante parabólica de transporte do Al para a superfície do substrato via difusão gasosa (mg ² /cm ⁴ .s)
k_p	–	Constante cinética de oxidação parabólica (g ² /cm ⁴ .s)
k_s	–	Constante parabólica de difusão na fase sólida (mg ² /cm ⁴ .s)
l	–	Fator de correção do comprimento dos poros
M	–	Massa atômica
N_{Al}	–	Fluxo instantâneo de Al (mols/s)
P	–	Precipitados
P_i	–	Pressão parcial do haleto no volume da pack mistura (atm)
P'_i	–	Pressão parcial do haleto na superfície da liga de Ni (atm)
r_a	–	Raio atômico (empírico) (pm)
w_g	–	Quantidade de Al transportada para a superfície da liga de Ni (mg/cm ²)
w_s	–	Quantidade de Al difundida na fase sólida (mg/cm ²)
$\Delta E_{\theta-\alpha}$	–	Diferença de energia entre as formas polimórficas θ e α -Al ₂ O ₃ (eV/u.f)
ξ	–	Fator de correção para a porosidade da pack mistura
ρ	–	Densidade (g/cm ³)

SUMÁRIO

1	O PROBLEMA	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	O PROCESSO DE ALUMINIZAÇÃO EM CAIXA.....	27
2.2	MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS	33
2.3	INFLUÊNCIA DO Pd NA ESTRUTURA DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO E NA INTERDIFUSÃO DE Al E Ni	37
2.4	INFLUÊNCIA DO Pd NO DESEMPENHO À OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS	47
3	OBJETIVOS	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1	MATERIAL.....	56
4.2	ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd.....	57
4.2.1	Preparação da superliga de Ni para eletrodeposição	58
4.2.2	Sistema para eletrodeposição	58
4.2.3	Ativação superficial.....	59
4.2.4	Preparação do eletrólito para eletrodeposição de Pd	60
4.2.5	Parâmetros para eletrodeposição de Pd na liga Ni-183	61
4.2.6	Tratamento térmico pós eletrodeposição de Pd	62
4.3	ALUMINIZAÇÃO EM CAIXA (<i>PACK ALUMINIZATION</i>)	62
4.4	OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA	63
4.5	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CARACTERIZAÇÃO.....	63
4.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	64
4.7	MEDIDAS DA ESPESSURA MÉDIA DO REVESTIMENTO E CAMADAS...	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	RESULTADOS: REVESTIMENTOS APÓS PROCESSAMENTO	66
5.2	DISCUSSÃO DE RESULTADOS: REVESTIMENTOS APÓS PROCESSAMENTO.....	76
5.3	RESULTADOS: REVESTIMENTOS APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C.....	85
5.4	DISCUSSÃO DE RESULTADOS: REVESTIMENTOS APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C	99
6	CONCLUSÕES	114

7	TRABALHOS FUTUROS.....	115
	REFERÊNCIAS.....	116
	APÊNDICE A – NOMENCLATURA DAS CAMADAS DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO.....	121
	APÊNDICE B – AVALIAÇÃO DAS CAMADAS DE Pd ELETRODEPOSITADAS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO.....	122
	APÊNDICE C – ARTIGO: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Pt NA ESTRUTURA DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS SOBRE LIGA À BASE DE Ni	124
	APÊNDICE D – IDENTIFICAÇÃO DAS FORMAS POLIMÓRFICAS DA Al_2O_3 POR TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	125
	APÊNDICE E – RESULTADOS DE MAPEAMENTO CONFOCAL RAMAN APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA DOS REVESTIMENTOS	126

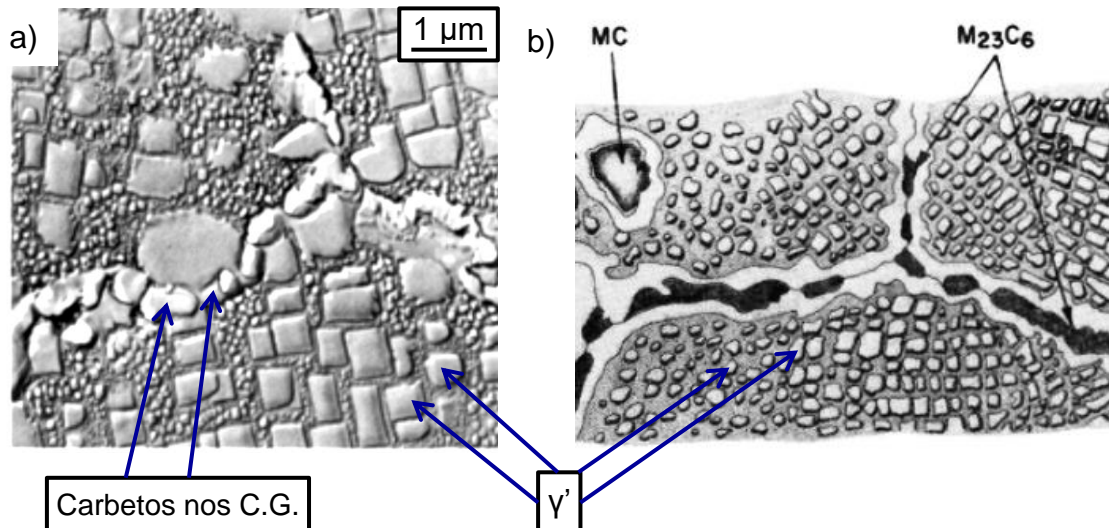
1 O PROBLEMA

Superligas à base de Ni são aplicadas em componentes que operam a elevadas temperaturas (acima de 800 °C), sendo uma das aplicações mais conhecidas a fabricação de palhetas e discos de turbinas a gás. A aplicabilidade é resultado da elevada temperatura de fusão (1320 – 1450 °C) e boas propriedades mecânicas durante a exposição a elevadas temperaturas, sendo o destaque as elevadas resistência à fluência e vida em fadiga, além de elevado limite de escoamento e limite de resistência, conforme destaca Reed (2006) em livro sobre os fundamentos e aplicações de superligas e Pollock e Tin (2006) em artigo de revisão sobre características químicas, físicas e mecânicas de superligas de Ni aplicadas em motores de turbina.

As boas propriedades mecânicas são resultado da estabilidade microestrutural a elevadas temperaturas. A microestrutura básica de uma superliga de Ni (FIGURA 1) é composta por matriz γ (Ni), CFC, com elementos de liga em solução sólida, alta fração volumétrica de precipitados coerentes γ' (Ni, Ti)₃Al e carbeto do tipo MC e M₂₃C₆, em que M é o elemento metálico, que se formam nos contornos de grão, promovendo melhoria significativa da resistência à fluência. Dependendo da composição química, precipitados secundários, fases topologicamente compactas (μ , laves, σ), boretos entre outras podem ser identificadas na microestrutura (DAVIS, 2000; REED, 2006). A complexidade da microestrutura é resultado da grande quantidade de elementos de liga adicionados à matriz (geralmente acima de 10). Os principais elementos da primeira geração de superligas de Ni são (% peso): Cr (5 – 20 %), Co (0 – 20 %), Al (1,2 – 6,2 %), Ti (1 – 5 %), Mo, W e Ta, além de pequenas quantidades de C (0,5 a 0,02 %), B e Zr. São exemplos dessa geração de superligas a CSMX-2, IN713LC, PWA 1480, SRR 99, René 80 (REED, 2006). Dentro dessa classificação se encontra a superliga de Ni que será utilizada como substrato neste trabalho, denominada comercialmente como NI-183. A principal diferença, em termos da composição química, para as superligas de Ni da II e III geração são adições de Re próximas de 3 e 6 % (peso), respectivamente, elemento que influencia diretamente nas características e estabilidade dos precipitados γ' , melhorando o desempenho à fluência, conforme discute Giamiei e Anton (1985) em trabalho sobre a influência do Re na microestrutura da superliga de Ni MAR-M200. Vale destacar, que a composição

química e o modo de solidificação (multicristalino, direcional ou monocristalino) das superligas de Ni são interdependentes.

FIGURA 1 – a) MICROESTRUTURA DE UMA SUPERLIGA DE Ni ASTROLOY, ENVELHECIDA EM DIFERENTES TEMPERATURAS, COMPOSTA POR MATRIZ $\gamma(\text{Ni})$ CFC, PRECIPITADOS γ' E CARBETOS NOS CONTORNOS DE GRÃO; b) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DESTACANDO AS DIFERENTES FASES IDENTIFICADAS EM SUPERLIGAS DE Ni



FONTE: a) Vander Voort, Lucas e Manilova (2004).

b) Davis (2000).

LEGENDA: C.G. – Contornos de grão.

Outra função do Cr e Al é a formação de filmes óxidos na superfície da liga, durante exposição em elevadas temperaturas, que reduzem a degradação em meios corrosivos e oxidantes. Em relação à oxidação, destaca-se o filme de Al_2O_3 , que responde pela melhoria do desempenho à oxidação do componente em temperaturas acima de 1000 °C. A fase estável da Al_2O_3 , a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, possui estrutura cristalina hexagonal compacta em que 2/3 das posições intersticiais octaédricas são ocupadas por cátions Al^{3+} (FIGURA 2). A difusão dos íons O^{2-} é bastante reduzida em sua estrutura, característica que a torna uma excelente barreira de difusão. Essa característica associada com a estabilidade termodinâmica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em temperaturas acima de 1000 °C e a energia livre de Gibbs bastante negativa (WALLWORK; HED, 1971), justificam porque filmes óxidos de Al_2O_3 são amplamente aplicados em componentes que operam em atmosfera oxidante em elevadas temperaturas, conforme destaca Prescott e Graham (1992) em artigo de revisão sobre formação de óxidos de Al_2O_3 em ligas para alta temperatura. Contudo, é necessária uma concentração mínima de Al para formação de filme óxido contínuo

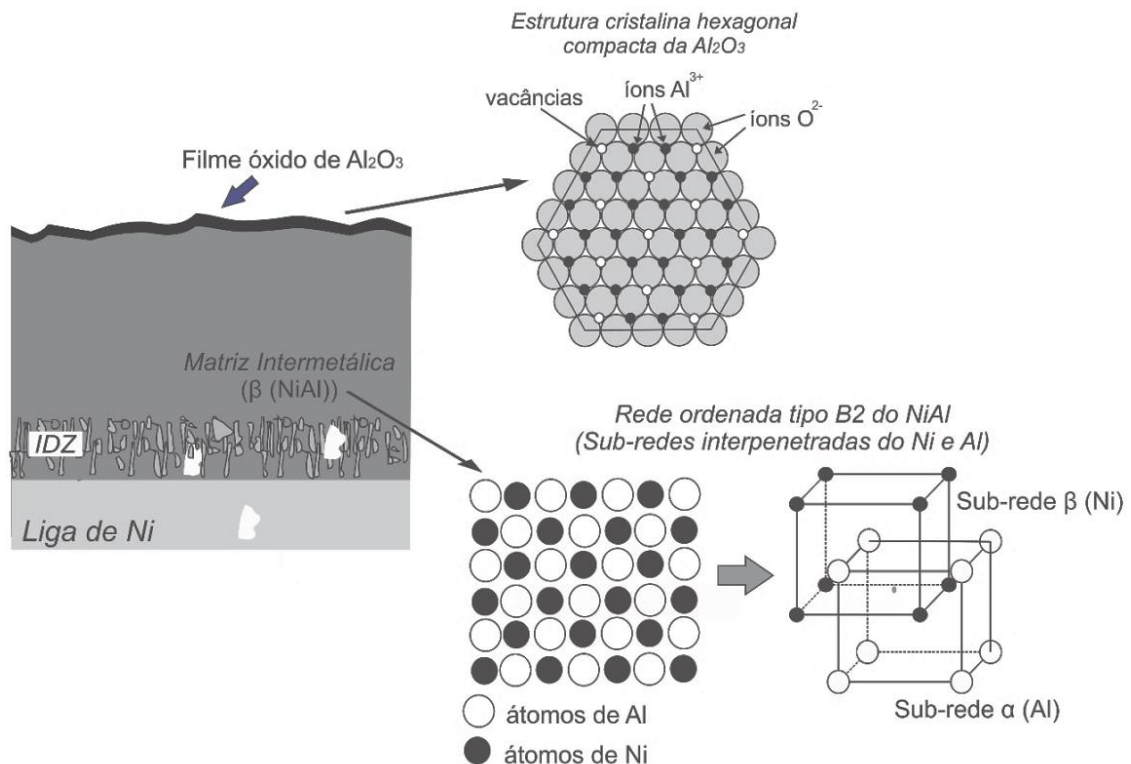
de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na superfície da liga, concentração não identificada na grande maioria das superligas de Ni, incluindo a superliga NI-183.

Com base nessa característica, Wallwork e Hed (1971) sistematizaram informações a respeito da composição básica de ligas Ni-Cr-Al adequadas para operação em atmosfera oxidante a 1000 °C (formulação de mapas óxidos). Em ligas com baixas concentrações de Al e Cr, identificou-se formação de outros óxidos, além da Al_2O_3 , que possuem cinética de oxidação acelerada, tais como o Cr_2O_3 e o NiO. Portanto, a reduzida concentração de Al na liga (resultado da maximização do desempenho à fluência), resulta em falta de continuidade do filme de Al_2O_3 formado na superfície da liga de Ni, que conduz à formação de camada oxida composta por óxidos porosos e com cinética de oxidação acelerada.

A obtenção de filme contínuo de Al_2O_3 na superfície de ligas de Ni, e consequente melhoria do desempenho à oxidação a elevadas temperaturas, é conseguida utilizando-se técnicas de formação de revestimento a partir da difusão de Al: CVD (*chemical vapor deposition*), *slurry aluminization* e a *pack aluminization* (aluminização em caixa), sendo esta última uma das técnicas mais competitivas (BOSE, 2007). Após o processamento, revestimento com matriz de intermetálicos rica em Al (geralmente matriz $\beta(\text{NiAl})$) é formado, matriz que atua como reserva de Al para formação do filme contínuo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na superfície do revestimento (FIGURA 2).

Além de atuar como reserva de Al, o intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ possui boas propriedades físicas e mecânicas (alto ponto de fusão (1638 °C), baixa densidade (5,90 g/cm³ na composição estequiométrica), boa condutividade térmica, o que torna vantajosa sua aplicabilidade a elevadas temperaturas, conforme destaca Noebe, Bowman e Nathal (1993) em artigo de revisão sobre as propriedades físicas e mecânicas do $\beta(\text{NiAl})$. Essas características são resultado da estrutura cristalina ordenada composta por duas sub-redes interpenetradas de átomos de Ni e Al (FIGURA 2) (estrutura tipo B2) e das fortes ligações covalentes e metálicas.

FIGURA 2 – ESQUEMA EXIBINDO REVESTIMENTO COM MATRIZ INTERMETÁLICA ORDENADA TIPO B2 $\beta(\text{NiAl})$ QUE ATUA COMO RESERVA DE Al PARA FORMAÇÃO DO FILME CONTÍNUO DE $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ NA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: IDZ – Região de interdifusão.

Na estrutura ordenada, a energia de ativação para difusão atômica é elevada, quando comparado as ligas convencionais (não ordenadas), já que a rede tem a tendência de não perder a ordenação de longo alcance durante os processos interdifusionais, conforme discute Mehrer (2007) em livro sobre difusão em sólidos. Deste modo, a mobilidade do Al na estrutura B2 do $\beta(\text{NiAl})$ é reduzida, característica que pode comprometer a formação do filme contínuo de Al_2O_3 na superfície do revestimento.

O aumento da mobilidade do Al na rede do $\beta(\text{NiAl})$ pode ser conseguido a partir da modificação da liga de Ni com Pt, geralmente obtida a partir de eletrodeposição, que antecede a difusão de Al. Cálculos teóricos realizados por Marino e Carter (2008) mostraram que, para todos os mecanismos de difusão no intermetálico tipo B2, a Pt reduz a energia de ativação para difusão atômica. Resultados experimentais obtidos por Gleeson et al. (2004) e Kiruthika e Paul (2015) comprovaram um aumento do coeficiente de difusão do Al e do coeficiente de interdifusão na rede do $\beta(\text{NiAl})$, com o aumento da concentração de Pt, respectivamente. Pesquisadores têm identificado diferentes mecanismos que

explicam a influência da Pt na melhoria do desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados.

Os trabalhos de Haynes et al. (2002) mostraram que a Pt inibe o efeito do S¹ na formação de vazios na interface $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, aumentando a energia de adesão entre o filme óxido e o intermetálico e, portanto, reduzindo o deslocamento do filme de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante a exposição a elevadas temperaturas. Já Svensson et al. (2009) avaliou o desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados formados em ligas de Ni com baixas concentrações de S, identificando também redução na formação de vazios na interface $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, quando da modificação do revestimento aluminizado com Pt. Esses resultados mostram que ainda não existe consenso quanto ao mecanismo que mais influencia na melhoria do desempenho à oxidação devido à modificação do intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ com Pt, mas é consenso entre os diferentes trabalhos que a Pt conduz à melhoria do desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados.

Uma das desvantagens da Pt é o seu alto custo. Vários elementos têm sido estudados em substituição à Pt, sendo estes os elementos do grupo PGM (*platinum group metals*): Rh, Pd, Ru, Os e Ir. O objetivo é identificar um elemento com custo reduzido em relação ao da Pt que influencie nas propriedades do intermetálico de maneira similar à Pt. Dentre esses elementos destaca-se o Pd, o qual possui propriedades parecidas com as da Pt (RAO; TRIVEDI, 2005) e um custo três vezes menor (SIGMA ALDRICH BRAZIL, 2017; STREM CHEMICAL INC, 2017a, 2017b; AMERICAN ELEMENTS, 2017a, 2017b)².

Contudo, a literatura possui resultados contraditórios quando se trata da influência do Pd no desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados. Isso mostra que pouco se conhece a respeito da influência do Pd nas propriedades dos intermetálicos e nas características do filme de Al_2O_3 formado durante a oxidação. Por exemplo, He et al. (2000) identificaram que revestimentos aluminizados modificados com Pd apresentam desempenho à oxidação isotérmica a 1000 °C superior a revestimento sem modificação. O autor associou esse comportamento ao fato do Pd reduzir a difusão de Ni e elementos de liga do substrato para o

¹ O nível de S (enxofre) em superligas de Ni varia tipicamente entre 1 a 10 ppmw. Para avaliação da influência da segregação de S no desempenho à oxidação de superligas de Ni consulte: Smialek (1998).

² Valores calculados em função do grama de Pt ou Pd na solução para eletrodeposição. Avaliação realizada em 23/07/2017.

revestimento e consequentemente a degradação da matriz do revestimento ($\beta(\text{NiAl})$). Em contrapartida Li et al. (2004) identificaram degradação similar entre o revestimento aluminizado modificado com Pd e sem modificação durante oxidação isotérmica a 900 e 1000 °C, resultado que por sua vez contrasta ao do trabalho de Bai, Luo e Koo (2004) que identificaram que revestimentos modificados com Pd apresentam desempenho à oxidação isotérmica a 900, 1000 e 1100 °C inferior ao revestimento aluminizado sem modificação.

Em vista do exposto acima, propõe-se neste trabalho avaliar a influência do Pd no desempenho à oxidação em altas temperaturas de revestimentos aluminizados em superliga de Ni. Dentro deste escopo, a tese foi dividida em dois principais objetivos: avaliar a influência do Pd na estrutura do revestimento e na difusão dos elementos de liga do substrato para o revestimento, características que influenciam diretamente o desempenho à oxidação; identificar a influência do Pd nas características do filme óxido formado na superfície do revestimento após exposição em alta temperatura (1000 °C). Ao longo do desenvolvimento da pesquisa os comportamentos identificados sobre a influência do Pd foram comparados à influência da Pt na estrutura e desempenho à oxidação dos revestimentos aluminizados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção se inicia com uma abordagem sobre a teoria da aluminização em caixa (subseção 2.1) e os mecanismos de formação de revestimentos aluminizados (subseção 2.2). Em seguida o levantamento bibliográfico sobre a influência do Pd na estrutura dos revestimentos aluminizados (subseção 2.3) e nas características dos óxidos formados (subseção 2.4), quando da exposição do revestimento em atmosfera oxidante a elevadas temperaturas (acima de 800 °C), é abordado.

2.1 O PROCESSO DE ALUMINIZAÇÃO EM CAIXA

Define-se a aluminização como a transferência de Al para a superfície do substrato por difusão, para formação de fases intermetálicas. Conforme destaca Bose (2007) em livro sobre revestimentos para aplicação a elevadas temperaturas, três técnicas são utilizadas para a formação de revestimentos aluminizados: CVD (*chemical vapor deposition*), *slurry aluminization* e a aluminização em caixa (*pack aluminization*), sendo esta última umas das técnicas mais competitivas no mercado e utilizada neste trabalho.

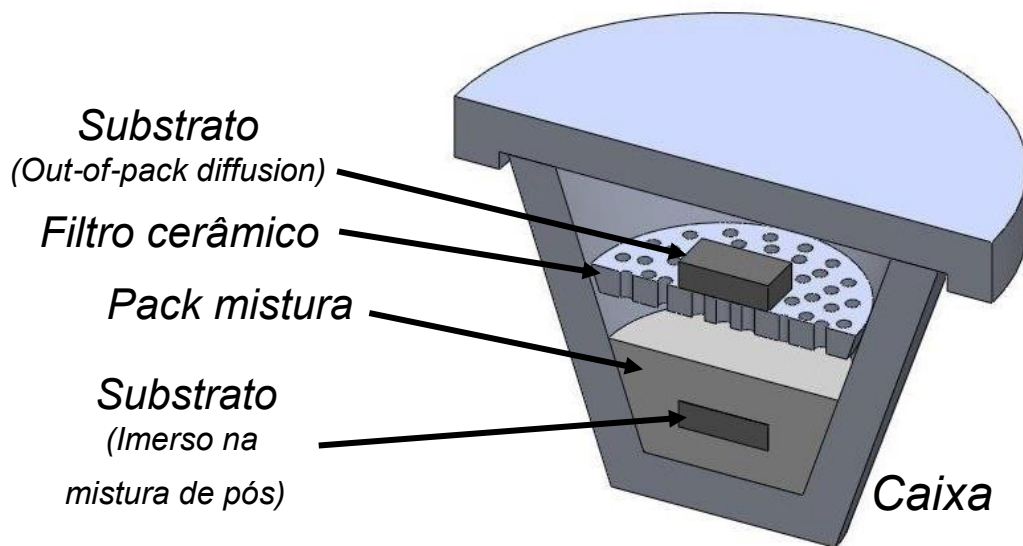
A aluminização em caixa é um processo de deposição, no qual a transferência de Al da pack mistura para o substrato ocorre a partir da formação e difusão de haletos. A FIGURA 3 mostra uma representação esquemática do sistema utilizado no processamento. O substrato é inserido no interior de uma caixa contendo uma mistura de pós (*pack mistura*) a qual é vedada e inserida em forno com atmosfera inerte, geralmente argônio. A pack mistura é composta por: uma fonte de Al³; ativador baseado em um elemento halogênio (F, Cl, Br ou I) e pó inerte, geralmente Al₂O₃. Os parâmetros de controle do processamento são: tempo, temperatura, pressão e composição da pack mistura.

O substrato pode estar imerso diretamente na pack mistura ou mantido sem contato com a pack mistura com a ajuda de um filtro cerâmico. Este último modo de processamento é conhecido como *out-of-pack diffusion*. Este procedimento vem ganhando destaque porque em componentes com geometrias complexas, tais como palhetas de turbinas com canais internos, há dificuldade de colocar a pack mistura

³ A fonte de Al pode ser composta por pó de Al puro ou uma mistura de pós contendo este elemento.

em contato com toda a superfície do componente, impedindo aluminização uniforme. Para estas geometrias, o modo de processamento mais adequado é o *out-of-pack diffusion*. Outra vantagem do modo de processamento *out-of-pack diffusion* é a reduzida concentração de impurezas e de partículas de Al_2O_3 aglomeradas no revestimento provenientes da pack mistura (SHANKAR; SEIGLE, 1978).

FIGURA 3 – ESQUEMA MOSTRANDO O SISTEMA PARA A ALUMINIZAÇÃO EM CAIXA. ESTÃO DESTACADOS DOIS MODOS DE PROCESSAMENTO: *OUT-OF-PACK DIFFUSION* E COM SUBSTRATO IMERSO NA PACK MISTURA



FONTE: O autor (2018).

Durante a formação da camada de intermetálicos, dois processos difusivos ocorrem simultaneamente na aluminização em caixa: difusão no meio gasoso e difusão no estado sólido (substrato).

Devido ao transporte de Al da pack mistura para o substrato, ocorre formação de uma região empobrecida em Al na pack mistura situada próxima à superfície do substrato (FIGURA 4). Levine e Caves (1974) foram os primeiros a identificar esse comportamento, e com base nesta identificação formular um modelo de difusão no meio gasoso para avaliar o transporte de Al da pack mistura para o substrato.

O processo de difusão no meio gasoso, para deposição de Al no substrato, pode ser subdividido em três etapas (FIGURA 4): decomposição do ativador e formação dos haletos de Al (1), difusão dos haletos da pack mistura para a

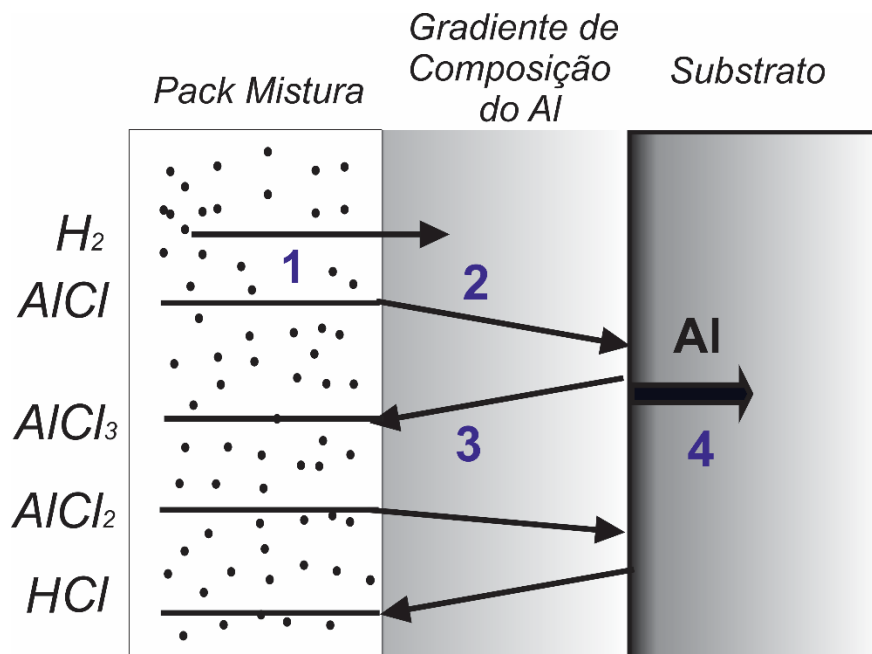
superfície da liga de Ni com decomposição do haleto e deposição de Al (2) e reciclagem dos haletos (3).

Utilizando o ativador NH_4Cl como exemplo, a decomposição do ativador e formação dos haletos metálicos de Al (passo 1) obedece às seguintes reações químicas (LEVINE; CAVES, 1974):



Primeiramente o ativador se decompõe, em temperatura acima de 340 °C, formando o $\text{HCl}_{(g)}$ (equação 1). Acima de 500 °C, o $\text{HCl}_{(g)}$ reage com o Al da pack mistura formando o haleto $\text{AlCl}_{3(g)}$ (equação 2). Em seguida o $\text{AlCl}_{3(g)}$ interage com o Al da pack mistura formando os haletos $\text{AlCl}_{2(g)}$ e $\text{AlCl}_{(g)}$ (equações 3 e 4), responsáveis pelo transporte de Al até a superfície da liga de Ni.

FIGURA 4 – ESQUEMA MOSTRANDO A SEQUÊNCIA DE PASSOS PARA DEPOSIÇÃO DE Al NA LIGA DE Ni



FONTE: Adaptado de Levine e Caves (1974).

LEGENDA: 1 – Formação dos haletos.

2 – Difusão dos haletos.

3 – Reciclagem dos haletos.

4 – Difusão no estado sólido (substrato).

Devido à deposição de Al no substrato, ocorre a formação de uma região de depleção de Al entre a superfície do substrato e a pack mistura, conforme mostra a FIGURA 4. Levando em consideração essa região empobrecida em Al, Levine e Caves (1974) determinaram o fluxo instantâneo de Al (N_{Al}) que chega à superfície da liga de Ni pela relação:

$$\frac{N_{Al}d}{A} = \frac{\sum_i D_i(P_i - P'_i)}{RT} \quad (5)$$

em que d é a distância de difusão (cm), A a área (cm²), R a constante dos gases (atm.cm³/mols.K), T a temperatura (K), D_i a difusividade (cm²/s), P_i a pressão parcial no volume da pack mistura (atm) e P'_i a pressão parcial adjacente à superfície da liga de Ni.

Em consequência da formação da região de depleção, a quantidade de Al transportada para a superfície (w_g) (mg/cm²) obedece a uma lei parabólica em função do tempo e está relacionada com o fluxo instantâneo de Al pela equação (6):

$$w_g^2 = \frac{2\rho\xi M}{l} \left(\frac{N_{Al}d}{RT} \right) t = k_g t \quad (6)$$

em que ξ e l são fatores de correção da porosidade da pack mistura e dimensão dos poros, ρ é a densidade do Al na pack mistura (g/cm³), M é a massa atômica do Al e k_g é a constante parabólica de transporte do Al para a superfície do substrato via difusão gasosa.

Quando os haletos $AlCl_{(g)}$ e $AlCl_{2(g)}$ depositam os átomos de Al na superfície da liga de Ni, as reações 3 e 4 ocorrem de maneira inversa e novamente o haleto $AlCl_{3(g)}$ é formado. Este haleto volta a interagir com o Al da pack mistura formando novamente os haletos $AlCl_{(g)}$ e $AlCl_{2(g)}$ que transportam o Al até a superfície da liga de Ni. Este passo é conhecido como reciclagem dos haletos (passo 3) e ocorre durante todo o processo de aluminização. Vale destacar que outros haletos podem ser formados se alterado o ativador.

Levine e Caves (1974) utilizaram diferentes ativadores (NaCl, NaF, NaBr, NaI, NH₄Cl, NH₄Br, NH₄F, NH₄Cl, NH₄I) e identificaram que a constante cinética de aluminização (K) obedece uma sequência inversa ao número atômico do elemento halogênio, ou seja: $K_F > K_{Cl} > K_{Br} > K_I$. Esta sequência foi confirmada nos trabalhos de Gupta e Seigle (1980). Quando ativadores com maior constante cinética de aluminização são utilizados, tais como o NH₄F, AlF₃, NaF, NaCl, há formação de fases condensadas de haletos na pack mistura, além dos haletos na fase gasosa. A

camada condensada de haletos que se forma próxima à superfície da liga de Ni altera o transporte de Al para a liga de Ni e consequentemente a constante cinética de aluminização (LEVINE; CAVES, 1974).

É importante destacar que Levine e Caves validaram seu modelo utilizando como substrato a liga IN 100 e, além do ativador, variaram os seguintes parâmetros do processo: temperatura (982, 1038, 1093, 1149 °C), tempo (4, 6, 8, 16 e 24 h) e proporção da fonte de Al (variando de 1 a 5 % de Al puro).

Simultaneamente à difusão no meio gasoso, ocorre a interdifusão do Al depositado sobre a superfície do substrato com o Ni, e elementos de liga (passo 4). Sivakumar e Seigle (1976) aliaram o modelo de difusão no meio gasoso, proposto por Levine e Caves (1974), a cálculos de taxas de difusão no estado sólido, para prever a taxa de crescimento do revestimento, formulando a teoria da aluminização em caixa. No desenvolvimento teórico eles consideraram a difusão em um meio unidimensional de uma superfície com concentração constante para um sólido com dimensão infinita. A quantidade de Al que se difunde na fase sólida também obedece a uma lei parabólica em função do tempo (equação 7):

$$w_s^2 = k_s t \quad (7)$$

em que k_s é a constante parabólica de difusão na fase sólida. Estes autores realizaram processos de aluminização em caixa, utilizando Ni puro como substrato, e fonte de Al com diferentes atividades de Al⁴ na pack mistura. Os resultados mostraram que para pack misturas com quantidade de Al puro na fonte abaixo de 50 % (at.), a composição de Al na interface pack mistura/revestimento é muito similar (condição de estado estacionário), ou seja, nessa interface $k_g = k_s$.

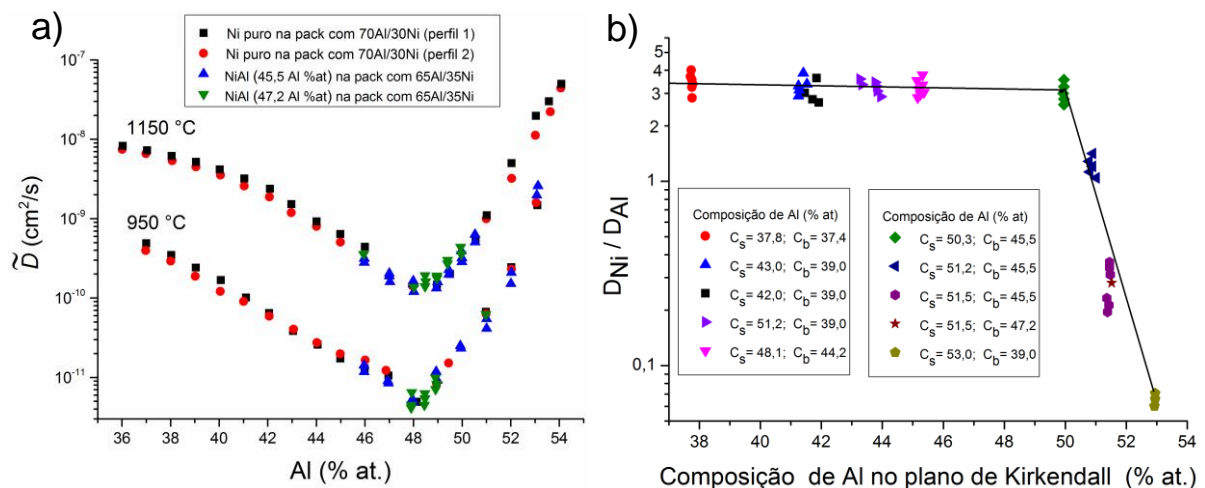
A constante de difusão no estado sólido (k_s) foi relacionada teoricamente, com a concentração de Al na superfície do revestimento, a partir de valores conhecidos de constantes de difusividade e condições de contorno de concentração nos contornos das fases na zona de difusão. Já os valores da constante de difusão na fase gasosa (k_g), para as diferentes concentrações de Al na superfície do revestimento, foram obtidos a partir de dados termodinâmicos e parâmetros da pack mistura (SIVAKUMAR; SEIGLE, 1976).

⁴ Se a quantidade de Al na fonte de Al for superior a 60 % (at.) o processo é realizado em alta atividade de Al. Abaixo desta concentração o processo é definido como sendo de baixa atividade de Al (GOWARD; BOONE, 1971).

Com a condição de contorno, e as relações de k_g e k_s , em função da composição de Al na superfície do revestimento, foi possível estimar a taxa de crescimento e as matrizes intermetálicas dos revestimentos e aliar esses resultados com o modelo de difusão no meio gasoso proposto por Levine e Caves. A teoria da aluminização em caixa se consolida em consequência da concordância entre os dados experimentais e cálculos teóricos.

Após o desenvolvimento de Sivakumar e Seigle, e como os mecanismos de formação de revestimentos aluminizados já haviam sido propostos por Goward e Boone (1971), os trabalhos que se seguiram avaliaram características específicas do processo. Shankar e Seigle (1978) obtiveram resultados experimentais da variação do coeficiente de interdifusão e da relação D_{Ni} / D_{Al} , com a estequiometria do intermetálico $\beta(NiAl)$, em temperaturas de 950 a 1150 °C (FIGURA 5). Eles identificaram que o coeficiente de interdifusão possui um mínimo próximo da composição estequiométrica (FIGURA 5.a) e pode ser ordens de grandeza maior para intermetálicos $\beta(NiAl)$ rico em Al ou rico em Ni. Esse comportamento é resultado do aumento da concentração de defeitos com a variação da estequiometria do $\beta(NiAl)$.

FIGURA 5 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE INTERDIFUSÃO A 950 °C E 1150 °C (a); E DA RELAÇÃO D_{Ni}/D_{Al} A 1100 °C (b), COM A ESTEQUIOMETRIA DO INTERMETÁLICO $\beta(NiAl)$



FONTE: Shankar e Seigle (1978).

LEGENDA: C_s – Composição na superfície.

C_b – Composição da liga base.

Para intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ rico em Ni, os átomos de Ni substituem as posições dos átomos do Al na rede cristalina ordenada do $\beta(\text{NiAl})$, levando ao aumento da concentração de defeitos substitucionais. Nos intermetálicos ricos em Al, os átomos de Al não substituem as posições do Ni na sub-rede do Ni do $\beta(\text{NiAl})$. Isso conduz ao aumento da concentração de vacâncias, a qual responde pelo aumento mais abrupto no coeficiente de interdifusão no lado rico em Al. Quando Shankar e Seigle avaliaram a relação $D_{\text{Ni}} / D_{\text{Al}}$ (FIGURA 5.b) identificaram que no alumineto $\beta(\text{NiAl})$ rico em Ni a mobilidade do Ni é muito maior que a do Al ($D_{\text{Ni}} \gg D_{\text{Al}}$), enquanto que no alumineto $\beta(\text{NiAl})$ rico em Al $D_{\text{Al}} \gg D_{\text{Ni}}$.

2.2 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS

Antes mesmo de Sivakumar e Seigle formularem a teoria da aluminização em caixa, Goward e Boone (1971) já haviam avaliado a interdifusão no estado sólido do Al e Ni, juntamente com os elementos de liga em processos de aluminização em caixa, identificando os mecanismos de formação de revestimentos aluminizados em superliga à base de Ni, que podem ocorrer preferencialmente por: difusão de Al para o interior do substrato (*inward diffusion*) e/ou por difusão externa de Ni do substrato para a camada de intermetálicos (*outward diffusion*).

Os primeiros estudos sistemáticos sobre a interdifusão no sistema Ni-Al foram realizadas por Janssen e Rieck (1968) utilizando pares de difusão: $\beta(\text{NiAl}) - \text{Al}$; $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al}) - \text{Al}$; $\text{Ni} - \text{Al}$; $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3) - \text{Al}$; $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3) - \text{Ni}$; $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al}) - \text{Al}$ em temperaturas que variavam de 600 a 1000 °C. Seus resultados mostraram que para baixa temperatura de difusão (600 °C) a formação dos aluminetos $\xi(\text{NiAl}_3)$ e $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ ocorre por difusão preferencial de Al, enquanto que em alta temperatura de difusão (1000 °C) a formação das fases intermetálicas: $\beta(\text{NiAl})$, $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$ e $\text{Ni}(\text{Al})$ ocorre por difusão preferencial de Ni.

Goward e Boone (1971) utilizaram os resultados de Janssen e Rieck (1968) para avaliar os mecanismos de formação de revestimentos aluminizados em superliga UDIMET 700 (15 % Cr, 18,5 % Co, 5,2 % Mo, 3,5 % Ti, 4,3 % Al, 0,08 % C, 0,03 % B, balanço em Ni (% peso)). Duas condições de processamento foram utilizadas pelos autores: em baixa temperatura (760 a 870 °C) e alta atividade de Al (LTHA) e alta temperatura (1093 °C) e baixa atividade de Al (HTLA). Para identificar os processos interdifusionais, carbeto e precipitados presentes no substrato foram

utilizados como marcadores naturais (FIGURA 6). A definição das camadas do revestimento aluminizado, identificadas na FIGURA 6, está descrita no APÊNDICE A.

Nos revestimentos processados em baixa temperatura e alta atividade de Al (LTHA), Goward e Bone identificaram preferencial difusão interna de Al para o substrato (*inward diffusion*) como o mecanismo predominante para a formação da camada de intermetálicos (FIGURA 6.a). Observe que os carbeto do substrato estão situados na camada de intermetálicos, o que confirma a característica de crescimento do revestimento por difusão interna de Al para o substrato (FIGURA 6.b).

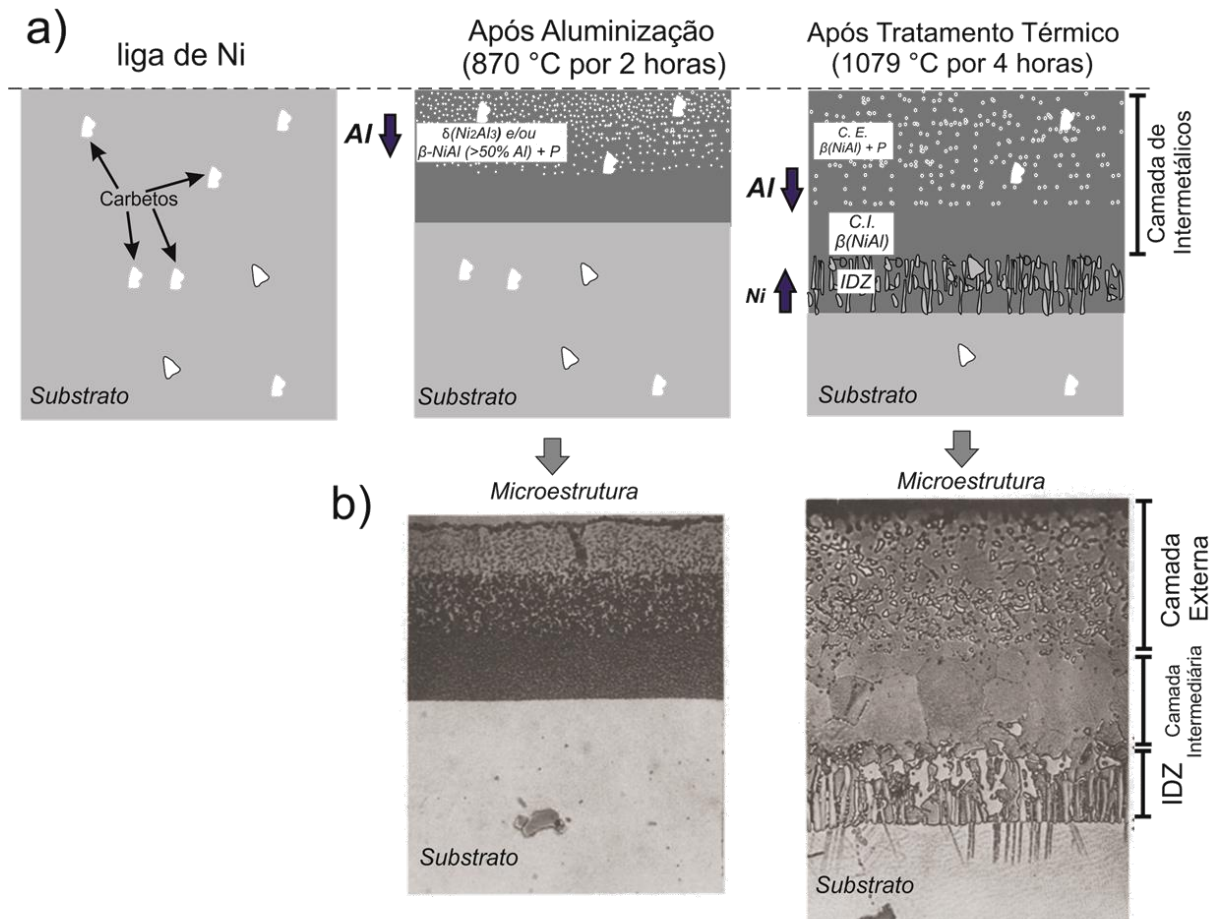
A camada de intermetálicos possui matriz $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ e/ou $\beta(\text{NiAl})$ rica em Al com elementos de liga em solução sólida, tais como Cr, Co, Ti e Mo, precipitados ricos em Cr, além dos carbeto do substrato (FIGURA 6.b). Em intermetálicos ricos em Al, a mobilidade do Al é muito maior que a do Ni (FIGURA 5.b), característica que privilegia a formação da camada de intermetálicos por difusão preferencial de Al da superfície para o interior do substrato (*inward diffusion*).

Devido à fragilidade, a temperatura ambiente, das fases formadas na aluminização, revestimentos processados por LTHA são submetidos a posterior tratamento térmico em temperatura acima de 1000 °C e tempo superior a 2 h. Nos trabalhos de Goward e Bone o tratamento térmico foi realizado em temperatura de 1093 °C por 4 h (FIGURA 6.a e FIGURA 6.b). Durante tratamento térmico, o Al da camada de intermetálicos se difunde preferencialmente para o substrato, enquanto o Ni se difunde preferencialmente do substrato para a camada de intermetálicos.

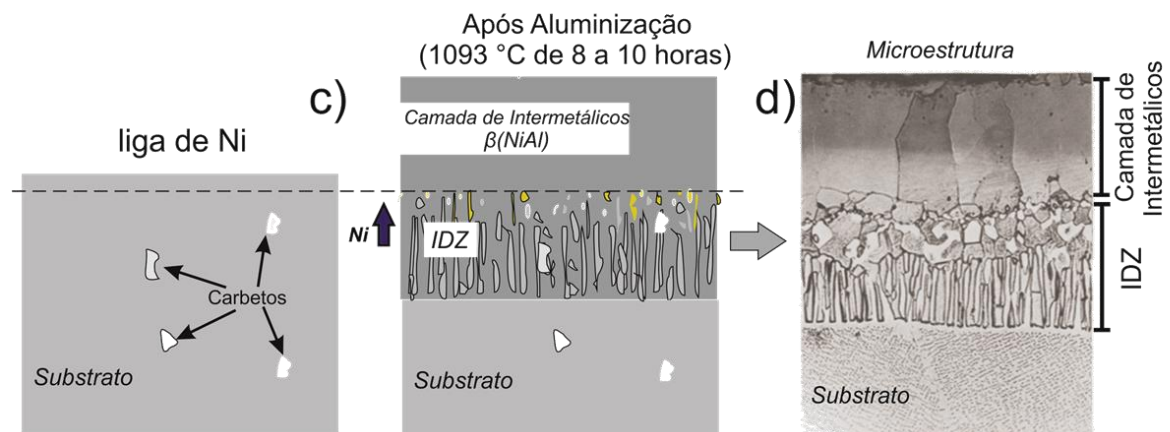
A difusão preferencial de Al da camada de intermetálicos para o substrato conduz à transformação $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3) \rightarrow \beta(\text{NiAl})$ rico em Ni ou estequiométrico na camada externa do revestimento. A difusão preferencial de Ni do substrato para a camada de intermetálicos conduz à redução deste elemento em uma região logo abaixo da camada de intermetálicos. Nesta região uma camada com matriz $\beta(\text{NiAl})$ rica em Ni se forma, na qual identifica-se grande fração volumétrica de precipitados ricos em Cr e elementos de liga, além dos carbeto do substrato. Esta região é denominada região de interdifusão (*interdiffusion zone* (IDZ)).

FIGURA 6 – MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS EM SUPERLIGA À BASE DE Ni, JUNTAMENTE COM SUAS RESPECTIVAS MICROESTRUTURAS: a E b) PROCESSO LTHA (*INWARD DIFFUSION*); c E d) PROCESSO HTLA (*OUTWARD DIFFUSION*)

Processo LTHA (Inward Diffusion)



Processo HTLA (Outward Diffusion)



FONTE: Adaptado de Goward e Boone (1971).

LEGENDA: C.E – Camada externa.

C.I – Camada intermediária.

IDZ – Região de interdifusão.

NOTA: Consulte o APÊNDICE A para dúvidas a respeito da definição de cada camada.

A interdifusão de Al e Ni neste revestimento também causa formação de uma camada intermediária entre a camada externa e a IDZ, com matriz $\beta(\text{NiAl})$ livre de precipitados. Elementos de liga em solução sólida também estão presentes nesta camada. Assim, a estrutura final do revestimento processado em LTHA, após tratamento térmico, é composta por três camadas: a camada externa com matriz $\beta(\text{NiAl})$ rico em Ni ou estequiométrico com precipitados ricos em Cr e carbeto do substrato, a camada intermediária com matriz $\beta(\text{NiAl})$ rico em Ni livre de precipitados, seguida da IDZ também com matriz $\beta(\text{NiAl})$ rico em Ni com alta fração volumétrica de precipitados ricos em Cr e carbeto. Devido à baixa temperatura de processamento e a alta atividade de Al da pack mistura, este processo é denominado: LTHA, do inglês *low temperature high activity*.

Para os revestimentos processados em alta temperatura (acima de 1000 °C) e baixa atividade de Al (HTLA), Goward e Bone identificaram que o mecanismo preferencial de formação do revestimento é a difusão externa de Ni do substrato para a superfície (*outward diffusion*) (FIGURA 6.c), o qual reage com o Al, formando a camada de intermetálicos. A ausência de carbeto e precipitados do substrato na camada de intermetálicos (FIGURA 6.d), evidencia este mecanismo preferencial de crescimento do revestimento. Após o processamento, a estrutura do revestimento será composta pela camada de intermetálicos acima de uma IDZ bastante espessa. Devido à baixa atividade de Al e a alta temperatura de processamento, formação de matriz intermetálica $\beta(\text{NiAl})$ rica em Ni, com elementos de liga em solução sólida, é identificada na camada de intermetálicos. No intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ rico em Ni a mobilidade do Ni é muito maior que do Al (FIGURA 5.b), característica que privilegia a difusão externa de Ni (*outward diffusion*) do substrato para formação do revestimento. A ausência de precipitados ricos em Cr nesta matriz é resultado do aumento da solubilidade deste elemento com a redução da concentração do Al no intermetálico $\beta(\text{NiAl})$. Isso porque o Cr substitui átomos de Al na rede ordenada do $\beta(\text{NiAl})$. Deste modo, em intermetálicos com menores concentrações de Al a solubilidade do Cr é maior.

Abaixo da camada externa, identifica-se uma espessa região de interdifusão com matriz $\beta(\text{NiAl})$ rica em Ni e alta fração volumétrica de precipitados, principalmente ricos em Cr e carbeto. Esta é uma evidência de que a formação do revestimento ocorreu por preferencial difusão de Ni (*outward diffusion*) do substrato para formação da camada de intermetálicos. Devido à alta temperatura imposta

durante o processamento e a baixa atividade de Al da pack mistura este processo é denominado HTLA, do inglês: *high temperature low activity*. É importante destacar que a matriz e composição de cada camada variam em função das diferentes composições químicas do substrato utilizado, contudo, as mesmas características estruturais básicas são identificadas (GOWARD; BOONE, 1971).

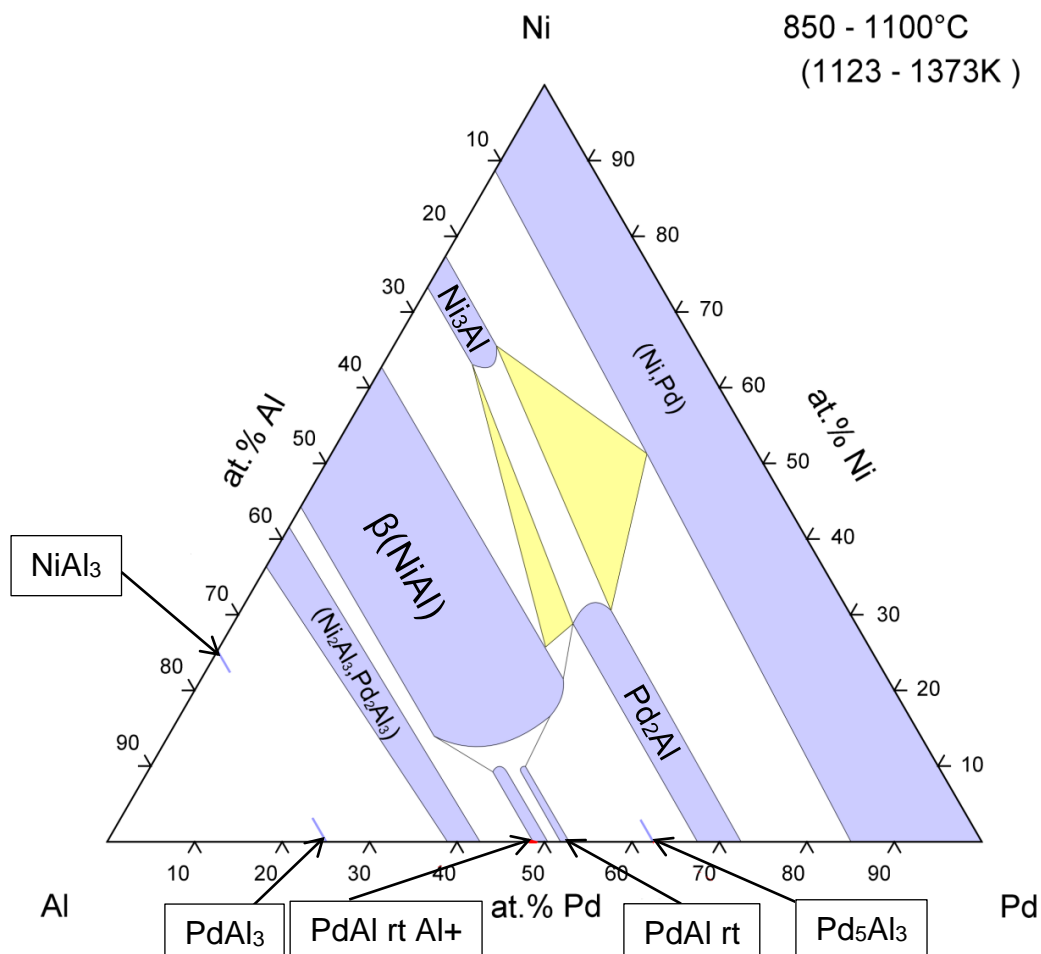
Além desses dois principais processos, outros trabalhos têm avaliado a formação de revestimento em alta atividade de Al utilizando um único passo, ou seja, processos HTHA (*high temperature high activity*). Este processo torna-se viável porque a formação do revestimento em único passo reduz o tempo e custo do processamento, quando comparado ao revestimento processado em LTHA. Das, Singh e Joshi (1998) avaliaram a influência da concentração de Al na estrutura de revestimentos aluminizados utilizando o processo HTHA e compararam com revestimentos obtidos pelo processo LTHA. Os revestimentos apresentaram estrutura similar, contudo maior espessura foi identificada para o revestimento processado em HTHA, resultado do maior ganho de Al durante a aluminização.

2.3 INFLUÊNCIA DO Pd NA ESTRUTURA DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO E NA INTERDIFUSÃO DE Al E Ni

Conforme já discutido na subseção 2.2, revestimentos aluminizados são caracterizados por camada de intermetálicos com matriz $\beta(\text{NiAl})$ com elementos de liga em solução sólida, precipitados e carbetos. Estas características variam em função da estequiometria do intermetálico, composição do substrato e parâmetros de aluminização. Para revestimentos processados em alta atividade de Al matriz $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ e/ou $\beta(\text{NiAl})$ rica em Al podem se formar. Um dos primeiros trabalhos a sistematizar resultados a respeito da influência do Pd nestas estruturas aluminizadas foi desenvolvido por Steinmetz et al. (1993), processando ligas ternárias NiAlPd por fusão em alta frequência seguida de tratamento térmico em temperaturas de 850 e 1000 °C. Pares de difusão NiAl-PdAl também foram avaliados. Os resultados de Steinmetz e coautores mostram solubilidade do Pd no intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ de aproximadamente 35 % (at.). Para o intermetálico $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$, Steinmetz e coautores utilizaram o diagrama pseudobinário $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Pd}_2\text{Al}_3$ identificando miscibilidade total entre as fases, que exibem mesma estrutura cristalina, ou seja, a solubilidade do Pd no $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ é ainda maior do que no $\beta(\text{NiAl})$

(FIGURA 7). Devido a essa característica o Pd geralmente é identificado em solução sólida nas matrizes intermetálicas de revestimentos aluminizados em superliga de Ni. O diagrama ternário Ni-Al-Pd, apresentado na FIGURA 7, foi retirado de trabalho posterior do mesmo grupo de pesquisa de Steinmetz, de autoria de Lamesle et al. (1995).

FIGURA 7 – DIAGRAMA TERNÁRIO Ni-Al-Pd, ISOTERMA A 850 E 1000 °C

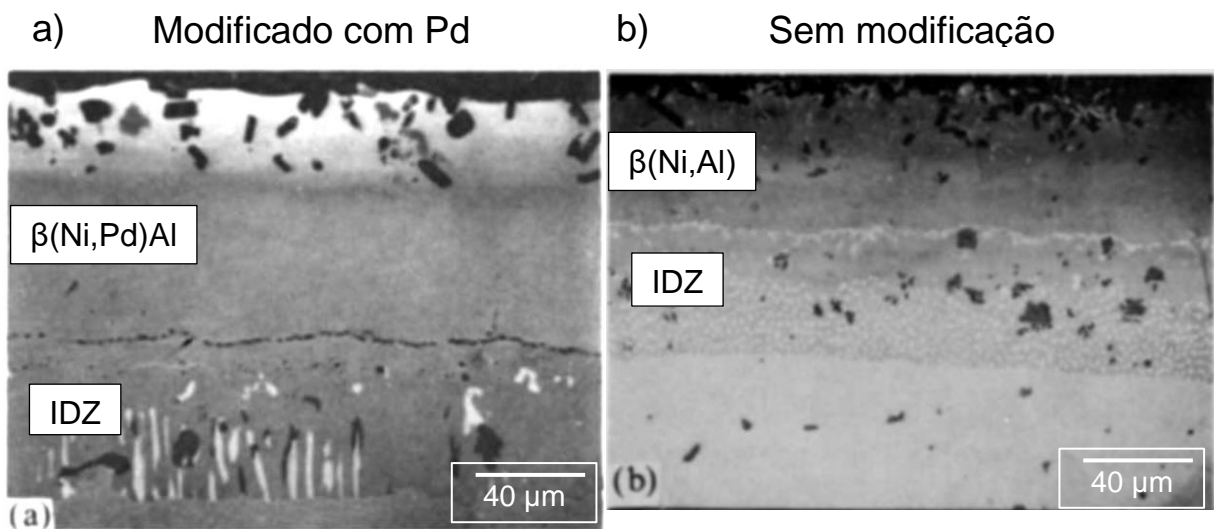


FONTE: Lamesle et al. (1995).

Os estudos mais significativos a respeito da substituição da Pt pelo Pd em revestimentos aluminizados iniciaram com os trabalhos de Alperine et al. (1989, 1990) que modificaram substratos de liga IN 100 utilizando eletrodeposição de camadas Pd-20 % Ni (% peso), seguido de aluminização em baixa temperatura (700 °C) e alta atividade de Al. Confirmando as previsões do diagrama de fases (FIGURA 7), em todos os revestimentos identificou-se formação de camada de intermetálicos com matriz $\beta(Ni,Pd)Al$, com gradiente de Pd da superfície do

revestimento para o substrato (FIGURA 8.a). Comparando as estruturas dos revestimentos aluminizados modificado com Pd (FIGURA 8.a) e sem modificação (FIGURA 8.b), obtidos por Alperine e coautores, identifica-se maior espessura da camada de intermetálicos para o revestimento modificado com Pd, sugerindo que este elemento influencia diretamente na mobilidade do Al e Ni no revestimento aluminizado.

FIGURA 8 – REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS EM SUPERLIGA DE Ni IN 100 OBTIDOS PELO PROCESSO BAIXA TEMPERATURA (700 °C) ALTA ATIVIDADE DE Al (LTHA): a) MODIFICADO COM Pd; b) SEM MODIFICAÇÃO



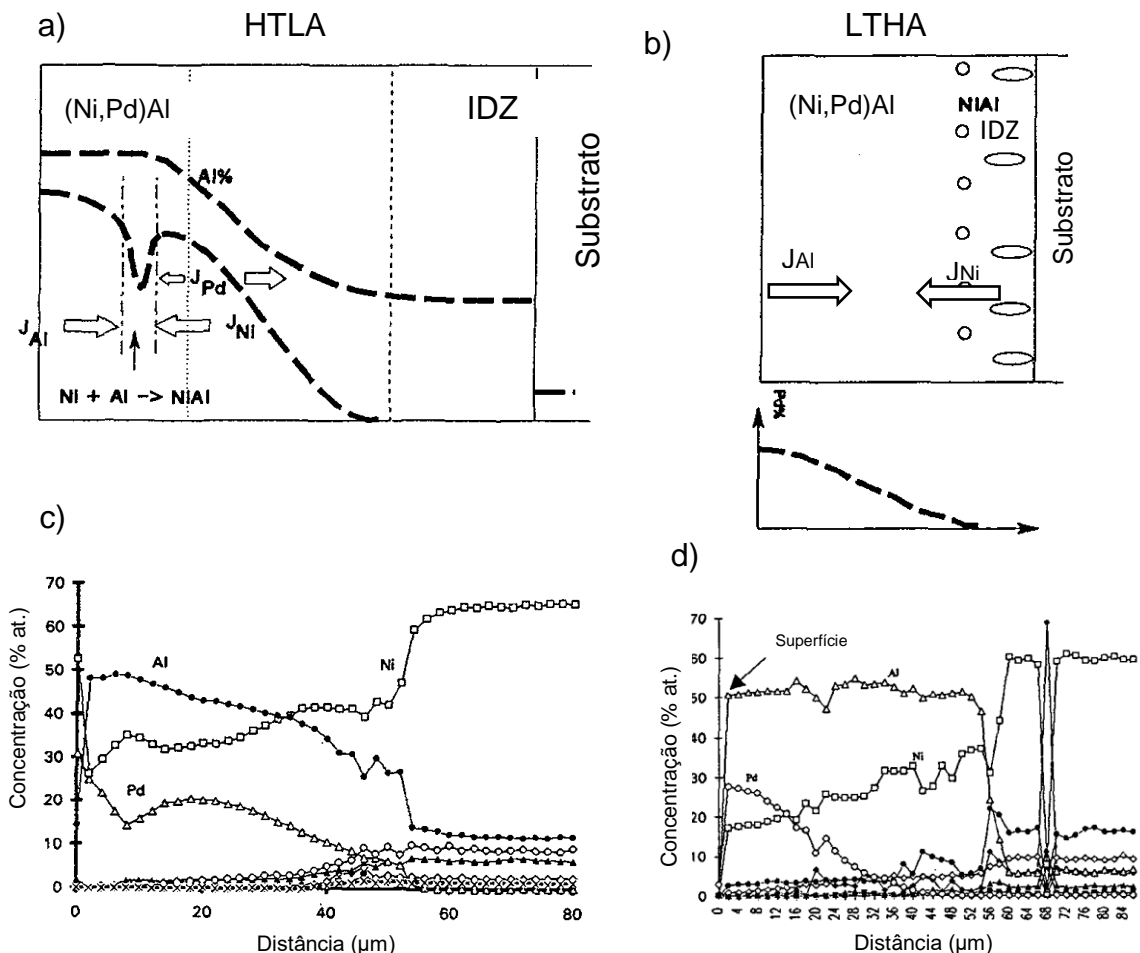
FONTE: Alperine et al. (1989).

Em seguida, Steinmetz et al. (1993) e Lamesle et al. (1995) obtiveram resultados qualitativos a respeito da influência do Pd na mobilidade do Al e identificaram mecanismos relacionados à formação dos revestimentos aluminizados modificados com Pd em alta e baixa atividade de Al. Para realizar as avaliações, perfis de composição química de revestimentos aluminizados modificados com Pd, em diferentes atividades de Al (LTHA e HTLA) foram associados com avaliações qualitativas sobre os fluxos difusivos de Al e Ni (FIGURA 9) durante formação dos revestimentos aluminizados.

Para revestimentos processados em baixa atividade de Al e alta temperatura (HTLA) a avaliação qualitativa, realizada por Steinmetz e coautores, sugere que os fluxos simultâneos de Al para o interior da camada modificada com Pd (J_{Al}) e Ni do substrato para a camada modificada com Pd (J_{Ni}) levaria à formação de uma região com mínima concentração de Pd no interior da camada de

intermetálicos (FIGURA 9.a). De fato, esse mínimo foi identificado nos resultados experimentais (FIGURA 9.c). Quanto maior a atividade de Al na pack mistura mais esta região (com concentração mínima de Pd) se desloca para o substrato. Esse deslocamento, da frente de reação Ni-Al da interface metal/meio gasoso para o interior do revestimento, não ocorre em revestimentos aluminizados sem modificação, processados em mesma atividade de Al da pack mistura e, portanto, esse resultado foi associado com um possível aumento na mobilidade do Al na camada de intermetálicos.

FIGURA 9 – REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS E PERFIS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS MODIFICADOS COM Pd: a E c) BAIXA ATIVIDADE DE Al, ALTA TEMPERATURA (1050 °C); b E d) ALTA ATIVIDADE DE Al BAIXA TEMPERATURA (700 °C), SEGUIDO DE TRATAMENTO TÉRMICO (1085 °C)



FONTE: Steinmetz et al. (1993).

Para revestimentos processados em alta atividade de Al e baixa temperatura (LTHA), a formação da camada de intermetálicos ocorre por difusão preferencial de Al para o interior da camada modificada com Pd, formando camada de

intermetálicos com matriz $\delta(\text{Ni,Pd})_2\text{Al}_3$, de modo similar a estrutura identificada na FIGURA 6, contudo com gradiente de Pd da superfície do revestimento para o substrato. Durante o tratamento térmico pós aluminização, o Al da camada de intermetálicos se difunde em direção ao substrato e o Ni e elementos de liga se difundem em direção à superfície, resultando na formação de camada de intermetálicos com matriz $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$, com gradiente de Pd da superfície para o interior do revestimento, seguida de IDZ com matriz $\beta(\text{NiAl})$ (FIGURA 9.b). Os resultados experimentais, de Steinmetz e coautores, validam esse mecanismo de formação do revestimento (FIGURA 9.d).

Os primeiros dados quantitativos a respeito da influência do Pd na mobilidade dos elementos no intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ foram publicados por Lamesle et al. (1997). Eles utilizaram pares de difusão NiAl-PdAl estequiométrico e hipoestequiométrico⁵ (FIGURA 10.a e FIGURA 10.b) e pares de difusão com ligas ternárias Ni-Al-Pd todas com composições no campo do intermetálico $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$ (FIGURA 10.c e FIGURA 10.d), expostos a tratamentos térmicos a 1050 °C por 16 h.

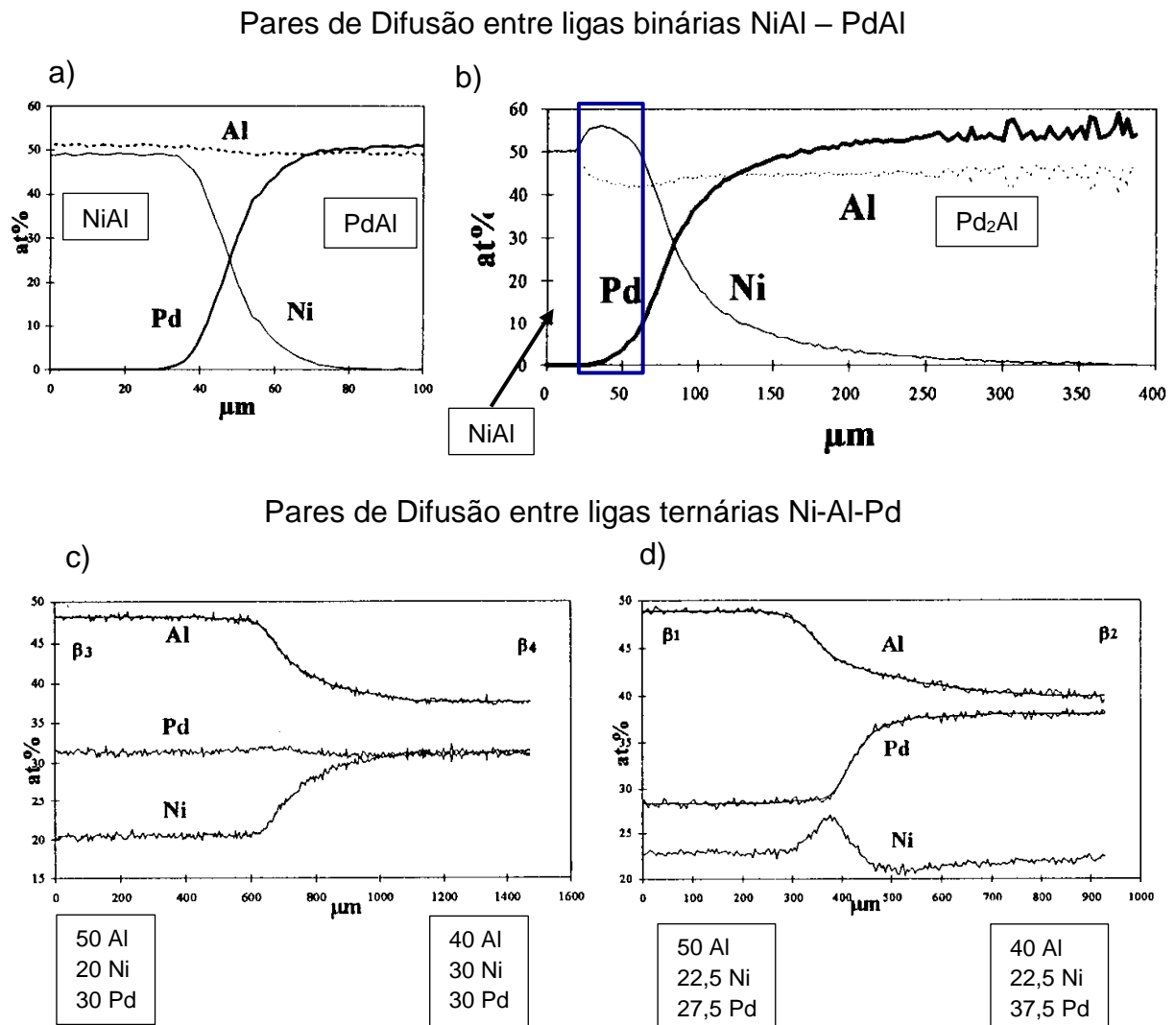
No par de difusão NiAl-PdAl estequiométrico (FIGURA 10.a) o perfil de composição do Al não variou, permitindo a utilização do método de Boltzmann-Matano para os cálculos dos coeficientes de difusão do Ni (D_{Ni}) e Pd (D_{Pd}), com a variação da concentração de Pd (FIGURA 11). A partir do gráfico, identifica-se aumento no D_{Ni} e D_{Pd} com o aumento da concentração de Pd no intermetálico com composição estequiométrica (~ 50 % Al). O aumento mais abrupto dos coeficientes de difusão a partir da composição de 30 % (at.) de Pd é resultado da formação de uma nova fase (PdAl).

Para o par de difusão com composição hipoestequiométrica de PdAl (FIGURA 10.b) o gradiente de composição de Pd (inverso ao gradiente de composição do Ni) reduziu fortemente a difusão do Ni para a região de interdifusão (região em destaque na FIGURA 10.b). Esse comportamento também ocorre em pares de difusão com ligas ternárias (FIGURA 10.c e FIGURA 10.d), sugerindo que o Pd reduz a mobilidade do Ni em intermetálicos com composições hipoestequiométricas. Esse resultado se confirma ao se analisar o perfil da FIGURA 10.c. Neste perfil a distribuição do Pd é uniforme no par de difusão, impactando em reduzida alteração no perfil de composição do Ni.

⁵ O termo hipoestequiométrico se refere a intermetálicos com composições de Al abaixo de 50 % (at.).

Em contraste, Lamesle e coautores identificaram pouca influência do Pd na mobilidade do Al. Comparando os perfis de composição das FIGURA 10.c e FIGURA 10.d é possível identificar que, independentemente da presença de gradiente composicional de Pd, o perfil de composição do Al praticamente não se altera. De fato, a comparação dos termos cruzados dos coeficientes de difusão D_{AlAl}^{Ni} e D_{AlPd}^{Ni} , obtidos por Lamesle e coautores, mostrou que existe uma diferença de somente um décimo entre eles. Apesar disso, quando o coeficiente de difusão do Al, obtido na liga ternária, foi comparado com o resultado da liga binária, obtido por Shankar e Seigle (1978), maior coeficiente de difusão do Al para a liga ternária foi identificado.

FIGURA 10 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE PARES DE DIFUSÃO APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 1050 °C POR 16 h: a) NiAl/PdAl; b) NiAl/Pd₂Al; c) (50 Al; 20 Ni; 30 Pd)/ (40 Al; 30Ni; 30 Pd); d) (50 Al; 22,5 Ni; 27,5 Pd)/ (40 Al; 22,5 Ni; 37,5 Pd)

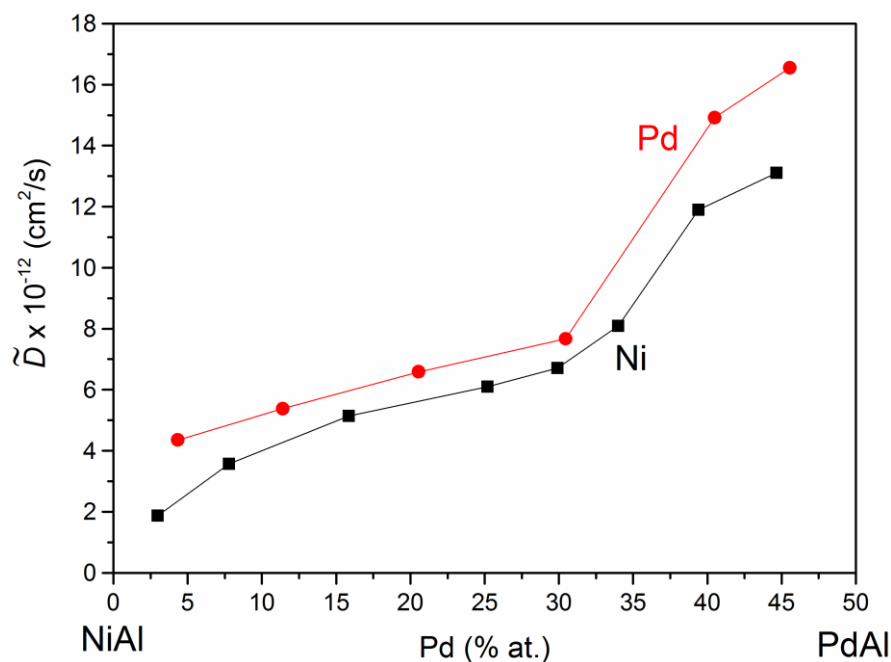


FONTE: Lamesle et al. (1997).

Assim as principais contribuições de Lamesle e coautores, a respeito da influência do Pd na mobilidade dos elementos no intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ são:

- Para composição estequiométrica (~50 % Al) identificou-se aumento dos coeficientes de difusão do Pd e Ni com o aumento da concentração de Pd
- Para composição hipoestequiométrica (< 50 % Al (at.)) o Pd reduz a mobilidade do Ni e tem pouca influência na mobilidade do Al.

FIGURA 11 – COEFICIENTE DE INTERDIFUSÃO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Pd, OBTIDO A PARTIR DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FIGURA 10.a, UTILIZANDO-SE O MÉTODO DE BOLTZMANN-MATANO



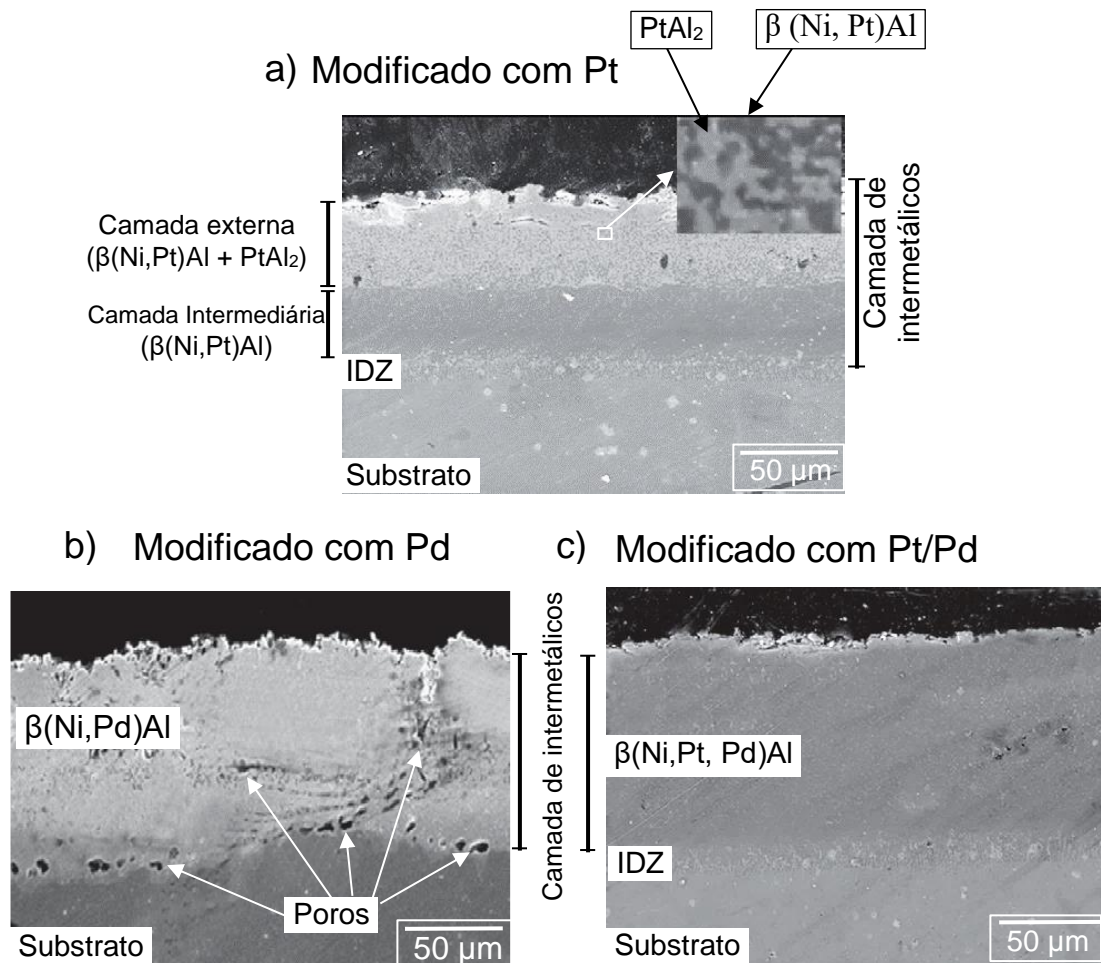
FONTE: Lamesle et al. (1997).

Após os trabalhos de Lamesle e coautores (1997), outros trabalhos avaliaram características específicas da influência do Pd na estrutura de revestimentos aluminizados, e principalmente no desempenho à oxidação dos revestimentos. He et al. (2000) avaliaram a influência da composição da camada de Pd eletrodepositada na estrutura do revestimento aluminizado. Revestimentos compostos por camada de intermetálicos com matriz $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$, com gradiente de Pd da superfície para o substrato, seguida da região de interdifusão, foram identificados em todos os revestimentos obtidos por estes autores. Mesma estrutura aluminizada foi identificada nos trabalhos de Li, et al. (2003) e Koo, Bai e Loo (2004) que também identificaram maior espessura da camada de intermetálicos para o

revestimento modificado com Pd, quando comparado ao revestimento sem modificação, de modo similar ao identificado por Alperine et al. (1989).

Mais recentemente trabalhos têm avaliado revestimentos aluminizados em substratos modificados com mais de um elemento, utilizando-se camada conjuntas de Pt/Pd. A presença de Pd evita a formação de aluminetos de Pt (PtAl_2) na camada aluminizada, comumente identificados em revestimentos aluminizados modificados com Pt. A alta fragilidade deste alumineto (PtAl_2) pode comprometer as propriedades mecânicas do revestimento, conforme destaca Riethmueller et al. (2006), e reduzir o desempenho à oxidação do revestimento. Essas características foram identificadas nos trabalhos de Hong et al. (2009) que compararam a estrutura de revestimentos aluminizados modificados com Pd, Pt/Pd e Pt (FIGURA 12). Hong e coautores identificaram matriz bifásica $\beta(\text{Ni, Pt})\text{Al} + \text{PtAl}_2$ na camada externa do revestimento modificado com Pt (FIGURA 12.a), enquanto que em revestimentos modificado com Pd (FIGURA 12.b) ou Pt/Pd (FIGURA 12.c) camada de intermetálicos com matriz $\beta(\text{NiAl})$ foi identificada, ou seja, a presença de Pd inibiu a formação de fases frágeis.

FIGURA 12 – REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS EM ALTA TEMPERATURA ALTA ATIVIDADE DE Al: a) MODIFICADO COM Pt; b) MODIFICADO COM Pd; c) MODIFICADO COM Pt/Pd



FONTE: Hong et al. (2009).

Conclusões similares são relatadas nos trabalhos de Swadźba et al. (2011). Apesar da modificação do substrato, com mais de um elemento, além do Pd, ter interesse tecnológico levando à melhoria nas propriedades mecânicas do revestimento, isso dificulta análises a respeito da influência do Pd na difusão do Al e elementos de liga na camada de intermetálicos.

A TABELA 1 apresenta um resumo das contribuições identificadas na literatura sobre a influência do Pd na mobilidade dos elementos e estrutura de revestimentos aluminizados por *pack aluminization* em liga de Ni. Não foram encontrados trabalhos que avaliam a influência do Pd na difusão dos elementos de liga para a camada de intermetálicos. A avaliação desses processos difusivos é importante, porque além de modificarem as propriedades do intermetálico, os elementos de liga podem precipitar na camada de intermetálicos e alterar a estrutura do revestimento aluminizado.

TABELA 1 – CONTRIBUIÇÕES DA LITERATURA IDENTIFICADAS PARA LIGAS NiAlPd E REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS EM LIGAS DE Ni MODIFICADAS COM Pd POR PACK ALUMINIZATION

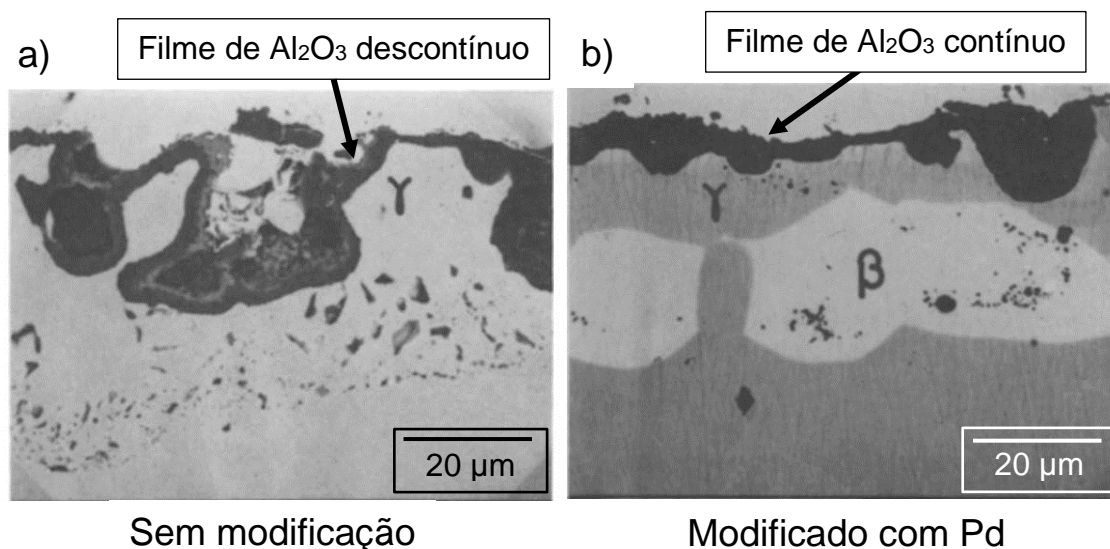
Referência	Substrato	Condições de eletrodeposição e aluminização	Resultado devido à modificação da camada de intermetálicos com Pd
Alperine et al. (1989, 1990)	IN 100	Camada de Pd-20 % Ni seguida de tratamento térmico a 850 °C por 2 h. Aluminização em HTHA (1100 °C) e LTHA (700 °C)	Revestimentos com matriz $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$ com camada de intermetálicos mais espessa que o revestimento aluminizado sem modificação
Steinmetz et al. (1993) e Lamesle et al. (1995)	SRR 99; IN 100 e Rene 80	Camada de Pd-20 % Ni seguida de tratamento térmico a 850 °C por 2 h. Aluminização em LTHA (700 °C) e HTLA (1050 °C)	Revestimentos processados em diferentes atividades de Al apresentam diferenças na distribuição de Pd na camada de intermetálicos, resultado de alterações nos fluxos difusivos de Al e Ni; Pd aumenta a mobilidade do Al na rede do $\beta(\text{NiAl})$
Lamesle et al. (1997)	Pares de difusão de ligas NiAlPd em diferentes composições	Pares de difusão foram submetidos a tratamento térmico a 1050 °C por 16 h	Em intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ estequiométrico há aumento da mobilidade do Pd e Ni com o aumento da concentração de Pd; Em intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ rico em Ni o Pd reduz a mobilidade do Ni e pouca influência na mobilidade do Al
He et al. (2000)	M 38	Camada de Pd puro, Pd-20 % Ni e Pd + Ni. Aluminização em LTHA (950 °C)	Independentemente da composição da camada de Pd eletrodepositada mesma estrutura aluminizada é identificada em todos os revestimentos
Hong et al. (2009) e Swadzba et al. (2011)	IN 738 LC	Camada de Pd, Pt e Pt/Pd. Aluminização em HTHA (1050 °C)	Pd evita a formação de fase frágil PtAl_2 na camada de intermetálicos

FONTE: O autor (2018).

2.4 INFLUÊNCIA DO Pd NO DESEMPENHO À OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS

Os principais estudos da influência do Pd no desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados também iniciaram com os trabalhos de Alperine et al. (1989, 1990) que realizaram comparações do desempenho à oxidação cíclica⁶ a 1100 °C de revestimentos aluminizados modificados com camadas de Pd-20 % Ni e aluminizados sem modificação. A seção transversal dos revestimentos após oxidação está apresentada na FIGURA 13. Os revestimentos modificados com Pd apresentaram melhor desempenho à oxidação cíclica. Os autores associaram esse comportamento ao fato do Pd aumentar a aderência do filme de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, reduzindo a degradação da camada de intermetálicos, com matriz $\beta(\text{NiAl})$, durante a exposição a elevadas temperaturas. Contudo, a explicação para o Pd reduzir o deslocamento do filme de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ não foi discutida pelos autores.

FIGURA 13 – IMAGENS DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS EM LIGA IN 100, APÓS OXIDAÇÃO CÍCLICA A 1100 °C POR 1000 CICLOS: a) SEM MODIFICAÇÃO; b) MODIFICADO COM CAMADA DE Pd – 20 % Ni

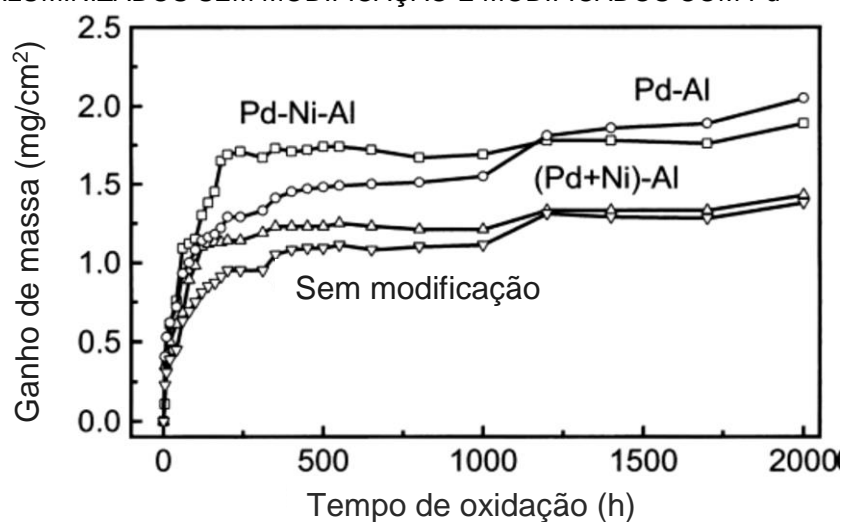


FONTE: Alperine et al. (1989).

⁶ Embora não exista uma definição da diferença entre oxidação isotérmica e cíclica, adotou-se neste trabalho a convenção mais identificada na literatura quando a oxidação de intermetálicos é investigada. A oxidação é definida cíclica somente quando o tempo de cada ciclo de oxidação é menor ou igual a 1 h. Caso contrário, a amostra é retirada do forno apenas para medida do ganho (ou perda) de massa, sendo considerado um processo de oxidação isotérmica.

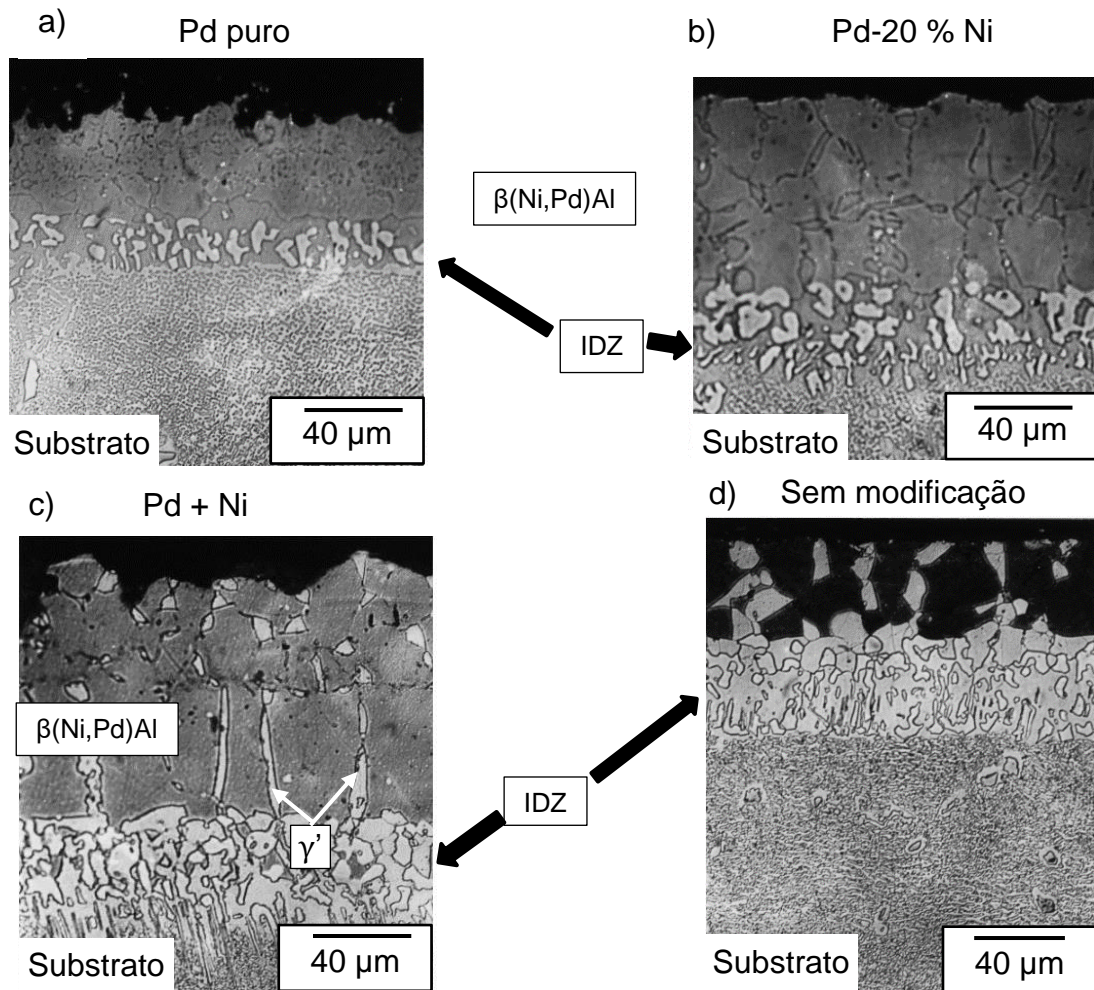
O desempenho à oxidação isotérmica a 1000 °C de revestimentos aluminizados, em superliga M38, sem modificação e modificados com camadas de Pd com diferentes composições (Pd puro, Pd-20 % Ni e Pd+Ni) foi investigado por He et al. (2000). Cinética de oxidação mais acelerada foi identificada para os revestimentos modificados com Pd, comparado ao revestimento aluminizado sem modificação (FIGURA 14). Quando a seção transversal dos revestimentos, após a oxidação, foi avaliada (FIGURA 15), o revestimento modificado com a camada Pd-20 % Ni (FIGURA 15.b) foi o que apresentou a maior espessura de $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$ remanescente. Ou seja, o revestimento com menor degradação, dentre todos os revestimentos avaliados. Em contrapartida, o revestimento aluminizado sem modificação apresentou maior degradação da camada $\beta(\text{NiAl})$, durante a oxidação isotérmica (FIGURA 15.d). He e coautores associaram a menor degradação da camada de intermetálicos (estabilidade do $\beta(\text{NiAl})$), ao fato do Pd reduzir a difusão de Ni e elementos de liga do substrato (Cr, Ti e elementos refratários) para a camada de intermetálicos. Contudo, a caracterização da seção transversal dos revestimentos não explica de maneira satisfatória o comportamento das curvas de oxidação.

FIGURA 14 – RESULTADOS DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS SEM MODIFICAÇÃO E MODIFICADOS COM Pd



FONTE: He et al. (2000).

FIGURA 15 – SEÇÃO TRANSVERSAL DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 2000 h: a) MODIFICADO COM Pd; b) MODIFICADO COM Pd-20 % Ni; c) MODIFICADO COM Pd+Ni; d) SEM MODIFICAÇÃO



FONTE: He et al. (2000).

Em contraste, Li et al. (2004) identificaram comportamento similar de degradação das matrizes intermetálicas, para revestimentos aluminizados modificado com Pd e sem modificação, quando da exposição em atmosfera oxidante a 900 e 1000 °C. Contudo, na oxidação isotérmica a 1100 °C o revestimento modificado com Pd apresentou reduzida degradação da camada de intermetálicos, quando comparado ao revestimento aluminizado sem modificação, resultado em acordo ao reportado por He et al. (2000). Bai, Luo e Koo (2004) investigaram a oxidação isotérmica na mesma faixa de temperatura e relataram que o revestimento modificado com Pd apresentou cinética de oxidação mais acelerada frente ao revestimento aluminizado sem modificação, para todas as temperaturas avaliadas. As características do filme óxido e da estrutura desses revestimentos, após a oxidação, não foram discutidas pelos autores.

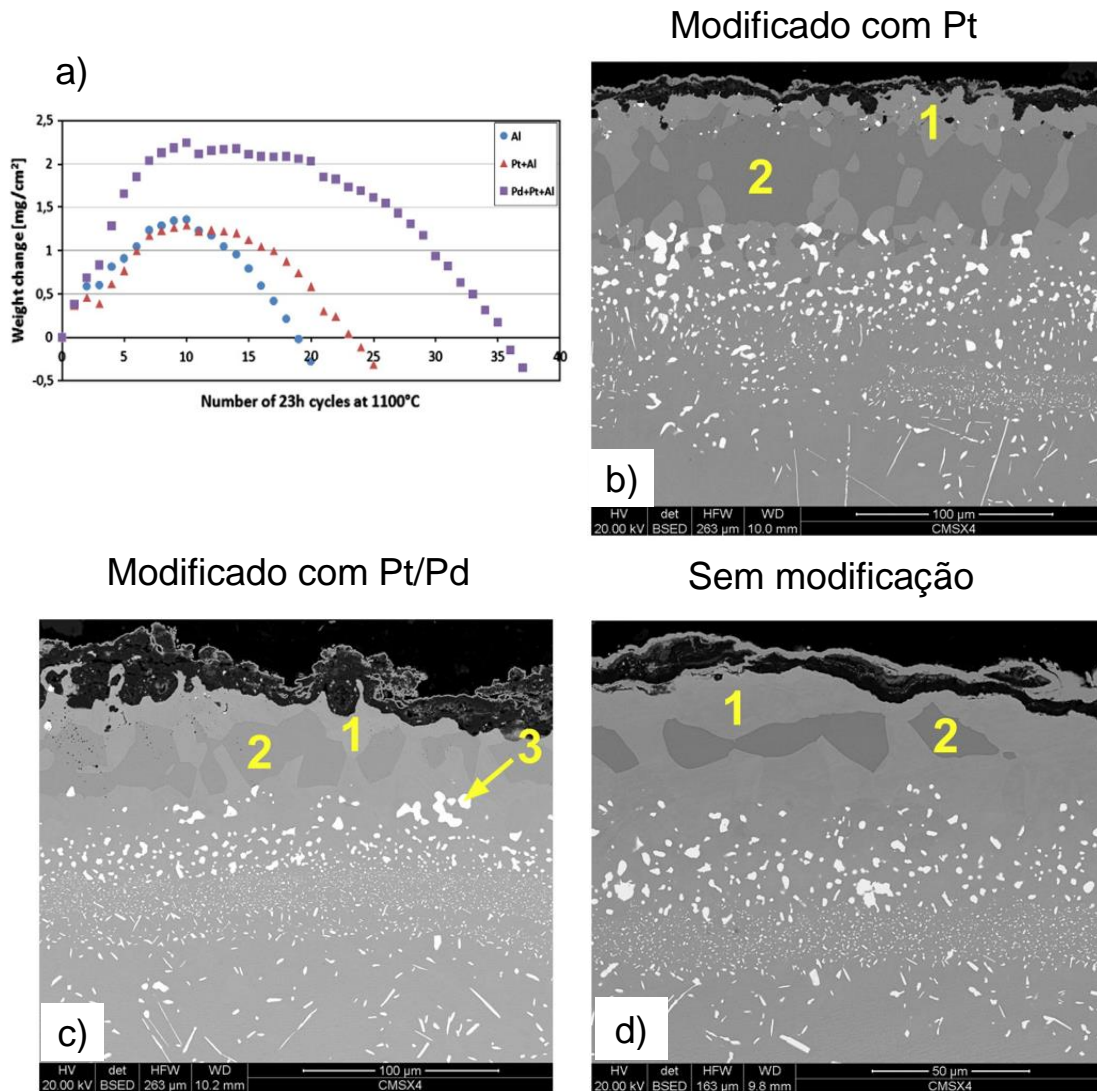
As avaliações realizadas por He et al. (2000), Li et al. (2004) e Bai, Luo e Koo (2004) mostram que existe uma grande dispersão de resultados no que se refere ao desempenho à oxidação isotérmica de revestimentos aluminizados modificados com Pd. Vale destacar que a composição química do substrato utilizada em todos os trabalhos é muito similar. Além disso, todos os revestimentos expostos à oxidação possuíam mesma matriz intermetálica, $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$, variando apenas a disponibilidade de Pd na matriz dos revestimentos de um trabalho para outro. Deste modo, apesar da similaridade entre os revestimentos, as diferenças no desempenho à oxidação identificadas nos trabalhos da literatura indicam que um estudo mais detalhado deve ser desenvolvido.

O efeito do Pd, na oxidação dos revestimentos, pode ser melhor entendido quando características específicas de filmes óxidos formados na superfície de intermetálicos $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$ são avaliadas. Li et al. (2003) realizaram avaliações da morfologia de filmes óxidos formados na superfície de intermetálicos $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$ e $\beta(\text{NiAl})$ oxidados do modo isotérmico a 900, 1000 e 1100 °C. Os resultados indicaram taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mais acelerada para o revestimento modificado com Pd. Contudo, esse resultado não explicou o comportamento similar das curvas de oxidação, entre os revestimentos simples e modificados com Pd, em todas as temperaturas avaliadas. Monceau et al. (2000) e Oquab e Monceau (2001) identificaram alta quantidade de cavidades interfaciais na interface metal/óxido durante os estágios iniciais da oxidação (900 a 1100 °C, por 6 h) de intermetálico $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$. Entretanto, o comportamento identificado não foi comparado com revestimentos aluminizados sem modificação.

Recentemente pesquisadores têm comparado o desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados modificados com apenas um elemento (Pd e/ou Pt) a revestimentos modificados com ambos os elementos (Pt/Pd). Hong et al. (2009) avaliaram o desempenho à oxidação cíclica a 1150 °C de revestimentos aluminizados em liga IN 738 modificada com Pt, Pd e Pt/Pd. Os resultados mostraram que o revestimento modificado com Pd foi o primeiro a deslocar indicando reduzido desempenho à oxidação cíclica a 1150 °C. O melhor comportamento à oxidação foi identificado para o revestimento modificado com a camada de Pt/Pd. Os autores associaram o reduzido desempenho à oxidação do revestimento modificado com Pd à formação de poros na camada de intermetálicos.

Swadźba et al. (2013) avaliaram o desempenho à oxidação cíclica de revestimento aluminizado em superliga CMSX-4 modificados com camada de Pt, Pt/Pd e sem modificação. A avaliação da curva de oxidação (FIGURA 16.a) mostra que o revestimento modificado com a camada de Pt/Pd foi o que apresentou cinética de oxidação mais acelerada, dentre todos os revestimentos avaliados. Contudo, foi o revestimento que apresentou mais ciclos de oxidação sem o filme óxido deslocar. Na avaliação da seção transversal dos revestimentos, após a oxidação isotérmica (FIGURA 16.b a FIGURA 16.d), identifica-se reduzida degradação da camada de intermetálicos para o revestimento modificado somente com Pt (FIGURA 16.b), seguido do revestimento modificado com Pt/Pd (FIGURA 16.c) e do revestimento aluminizado sem modificação (FIGURA 16.d), que apresentou maior degradação da camada de intermetálicos. Outros revestimentos que vem sendo foco de estudo são aqueles modificados com Hf + Pt e Hf + Pd (JACKSON; LIPKIN; POLLOCK, 2013). Pesquisadores têm identificado que o Hf reduz a cinética de crescimento do filme de Al_2O_3 , melhorando o desempenho à oxidação dos revestimentos (ZHANG et al., 2001). Os diferentes elementos adicionados aos intermetálicos, além do Pd (como o Hf e a Pt), influenciam diretamente nas características do filme óxido formado na superfície, dificultando isolar o efeito do Pd no desempenho à oxidação do revestimento aluminizado.

FIGURA 16 – RESULTADOS DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS: a) CURVAS DE CINÉTICA DE OXIDAÇÃO A 1100 °C; SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS APÓS A OXIDAÇÃO: b) MODIFICADO COM Pt; c) MODIFICADO COM Pt/Pd; d) SEM MODIFICAÇÃO



FONTE: Swadźba et al. (2013).

LEGENDA: 1 – $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$.

2 – $\beta(\text{NiAl})$.

3 – Precipitados ricos em Re e Cr.

A TABELA 2 compila os resultados discutidos nesta subseção sobre o desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados modificados com Pd ou camadas compostas por Pd. Destaca-se que: existem divergências a respeito da influência do Pd no desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados; em alguns trabalhos os resultados de caracterização dos revestimentos não explicam de maneira satisfatória o comportamento à oxidação identificado nas curvas (por exemplo: He et al. (2000) e Li et al. (2003)); trabalhos que modificam a camada de intermetálicos com mais de um elemento, além do Pd, não possuem conclusões

isoladas sobre o impacto do Pd no desempenho à oxidação do revestimento. Pode-se concluir, portanto, que a influência do Pd na estabilidade da camada de intermetálicos não é bem entendida.

TABELA 2 – CONTRIBUIÇÕES DA LITERATURA SOBRE A INFLUÊNCIA DO Pd NO DESEMPENHO À OXIDAÇÃO A ELEVADAS TEMPERATURAS DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS

Referência	Camada modificada com	Condição de oxidação / Temperatura	Resultado / Comportamento (devido à modificação com Pd, Pt/Pd ou Hf + Pd)
Alperine et al. (1989, 1990)	Pd	Cíclica a 1100 °C	Pd melhorou o desempenho à oxidação do revestimento / Pd estabiliza o filme de Al_2O_3 reduzindo a degradação da camada de intermetálicos
He et al. (2000)	Pd	Isotérmica a 1000 °C	Pd acelerou a cinética de oxidação do revestimento / Pd reduziu a difusão de Ni e elementos de liga para a camada de intermetálicos, reduzindo a degradação do revestimento
Li et al. (2003, 2004)	Pd	Isotérmica a 900, 1000 e 1100 °C	Cinética de oxidação foi similar para o revestimento simples e modificado com Pd / transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi mais acelerada no revestimento modificado com Pd
Monceau et al. (2000); Oquab e Monceau (2001)	Pd	Isotérmica a 900 e 1100 °C por 6 h	Alta quantidade de vazios na interface metal/óxido
Bai, Loo e Koo (2004)	Pd	Isotérmica de 900 a 1100 °C	Pd reduziu o desempenho à oxidação do revestimento / não explicado pelos autores
Hong et al. (2009)	Pd e Pt/Pd	Cíclica a 1150 °C	Revestimento modificado com Pd apresentou reduzido desempenho à oxidação / Pd aumentou a formação de poros na camada de intermetálicos
Swadzba et al. (2013)	Pt e Pt/Pd	Isotérmica a 1100 °C	Revestimento modificado com Pt/Pd apresentou melhor desempenho à oxidação / Pd pode ter influenciado na redução da degradação da camada de intermetálicos
Jackson et al. (2013)	Hf + Pd e Hf + Pt	Cíclica a 1150 °C	Revestimento modificado com Pd + Hf têm reduzido desempenho à oxidação quando comparado ao modificado com Pt + Hf / não explicado pelos autores

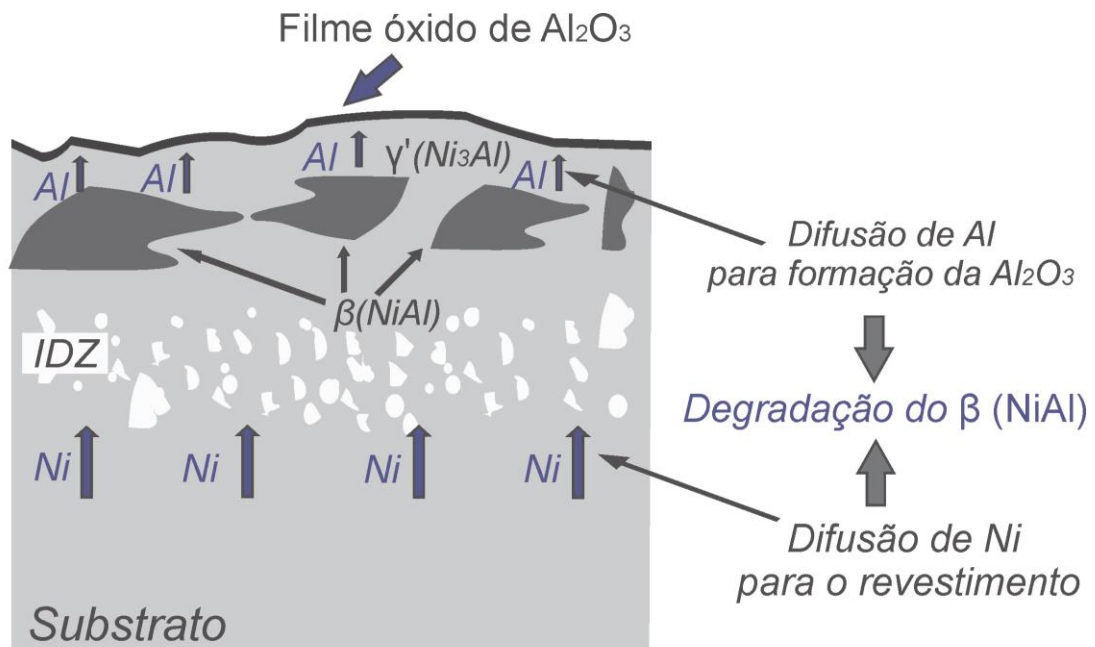
FONTE: O autor (2018).

É conhecido que a degradação da camada de intermetálicos (depleção de Al) durante exposição em atmosfera oxidante, é influenciada por dois principais fatores (FIGURA 17):

→ Difusão de Al para a superfície do revestimento para formação do filme óxido. Esse processo varia em função das características do óxido formado na superfície

→ Preferencial difusão de Ni do substrato para o revestimento, que causa formação de fases com menor reserva Al: $\gamma'(Ni_3Al)$ e $\gamma(Ni)$.

FIGURA 17 – FATORES QUE CONTRIBUEM PARA A DEGRADAÇÃO DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO DURANTE EXPOSIÇÃO EM ATMOSFERA OXIDANTE EM ELEVADAS TEMPERATURAS



FONTE: O autor (2018).

Os trabalhos de He et al. (2000) destacaram que o Pd reduz a difusão de Ni (e elementos de liga) para a camada de intermetálicos, quando da exposição do revestimento a elevadas temperaturas. Contudo, quando se discute a influência do Pd nas características do filme óxido formado na superfície, que contribuí para as perdas de Al do $\beta(NiAl)$ pela formação do filme óxido, o comportamento não é explicado com detalhes, conforme identifica-se na TABELA 2.

3 OBJETIVOS

- Objetivo Geral

Investigar a influência do Pd no desempenho à oxidação isotérmica de revestimentos aluminizados e o mecanismo associado. Para isso, dois objetivos específicos foram cumpridos.

- Objetivos Específicos

1. Avaliar a influência do Pd na difusão dos elementos de liga em revestimentos aluminizados e como essa característica, bem como o Pd, impactam na estrutura do revestimento
2. Avaliar como a modificação do revestimento aluminizado com Pd influencia nas características do filme óxido formado na superfície dos revestimentos oxidados em elevadas temperaturas

Para cada objetivo específico, os mecanismos associados ao impacto do Pd nos revestimentos aluminizados foram comparados aos mecanismos associados ao impacto da Pt. Destaca-se que essa discussão é apenas complementar ao objetivo geral do trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção é discutida a sequência de passos utilizada para obtenção dos revestimentos aluminizados modificados com Pd. Essa sequência segue a preparação e eletrodeposição de Pd no substrato (subseção 4.2) seguido da difusão de Al por *pack aluminization* (subseção 4.3). Após é discutida a metodologia adotada para os ensaios de oxidação a elevadas temperaturas (subseção 4.4) e técnicas utilizadas para preparação e caracterização dos revestimentos após o processamento e após oxidação a elevadas temperaturas (subseções 4.5 a 4.7).

4.1 MATERIAL

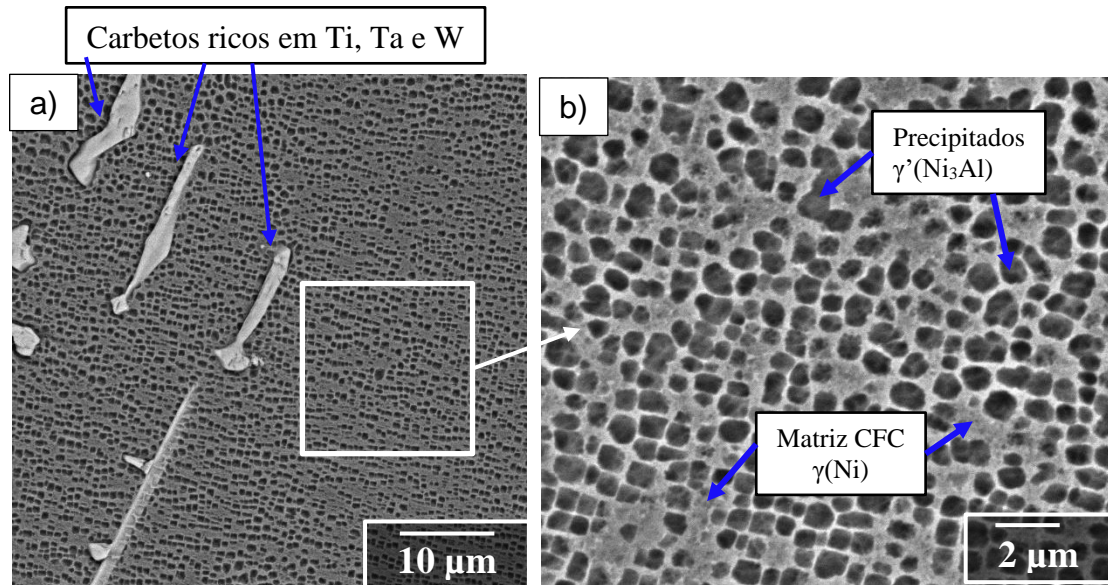
O material utilizado como substrato é uma superliga à base de Ni, denominada pelo fabricante como NI-183. A composição química da liga (TABELA 3) foi obtida por fluorescência de raios X em equipamento SHIMADZU 800 HS. Na condição como fornecida, a microestrutura da superliga de Ni é composta por matriz $\gamma(\text{Ni})$ com 60 % de precipitados $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$ (FIGURA 18.a e FIGURA 18.b) e carbetos do tipo MC, em que $M = \text{Ti}, \text{W}$ e/ou Ta e $M_{23}\text{C}_6$ onde $M = \text{Cr}$ e/ou Mo (FIGURA 18.a).

TABELA 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERLIGA NI-183 (EM % DE PESO)

Superliga de Ni	Ni	Al	Cr	Co	Ti	W	Ta	Mo
NI-183	Bal.	3,2	14,5	9,2	2,7	2,9	2,1	1,9

FONTE: O autor (2018).

FIGURA 18 – MICROESTRUTURA DA SUPERLIGA NI-183: a) VISÃO GERAL MOSTRANDO OS PRECIPITADOS DE Ti, Ta E W; b) DETALHE DA MATRIZ $\gamma(\text{Ni})$ COM PRECIPITADOS $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$

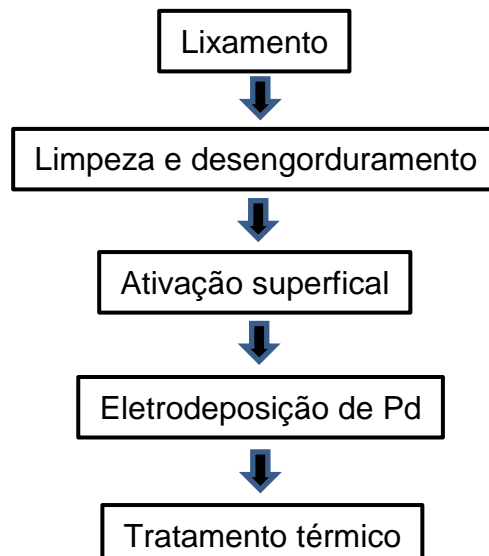


FONTE: O autor (2018).

4.2 ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd

A FIGURA 19 detalha a sequência utilizada para eletrodeposição de Pd na liga NI-183. Esta segue a preparação da superfície da superliga de Ni, limpeza, ativação superficial, eletrodeposição de Pd seguida de tratamento térmico. Nas subseções 4.2.1 a 4.2.6 cada etapa desta sequência está detalhada.

FIGURA 19 – SEQUÊNCIA UTILIZADA PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd NA SUPERLIGA NI-183



FONTE: O autor (2018).

4.2.1 Preparação da superliga de Ni para eletrodeposição

Amostras da superliga NI-183 com área de 1 cm², espessura de 0,5 cm foram cortadas. As superfícies para eletrodeposição foram preparadas com lixas até granulometria #600. Após o lixamento, as amostras foram submetidas a procedimento de limpeza em ultrassom seguido de um passo de desengorduramento, conforme está detalhado na TABELA 4. Esses passos são de extrema importância para reduzir a contaminação da camada de Pd eletrodepositada e obter uma camada com maior continuidade (GAMBURG; ZANGARI, 2011).

TABELA 4 – SEQUÊNCIA DE LIMPEZA DA SUPERFÍCIE DA SUPERLIGA DE Ni PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd

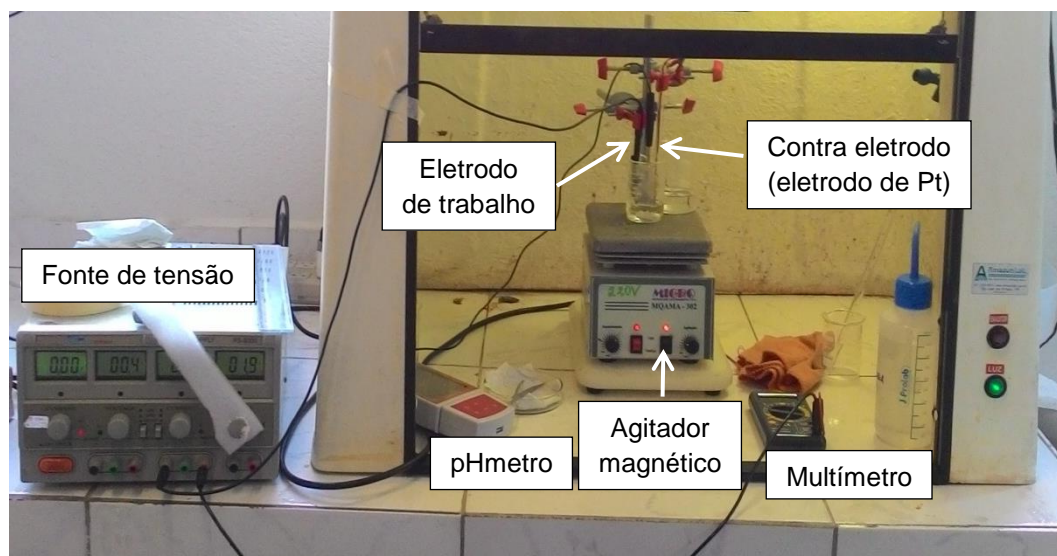
Procedimento	Solução ou substância	Técnica	Tempo / Temperatura
Limpeza em ultrassom	Álcool etílico	Imersão na solução	15 min / 25 °C
Desengorduramento	NaOH (60 g/L) + Na ₂ CO ₃ (30 g/L)	Imersão na solução	5 min / 60 °C

FONTE: Adaptado de: Gamburg e Zangari (2011).

4.2.2 Sistema para eletrodeposição

A FIGURA 20 mostra o sistema utilizado para eletrodeposição. Na TABELA 5 estão apresentadas as especificações de cada componente do sistema. O sistema é composto por uma fonte de tensão, responsável pela geração de corrente elétrica, conectada ao eletrodo de trabalho (cátodo) o qual está em contato com o banho eletrolítico, rico em íons do elemento a ser eletrodepositado, no caso deste trabalho Pd. O circuito é fechado com contra eletrodo de Pt (ânodo). O aquecimento do banho é realizado por um agitador magnético com chapa de aquecimento. Agitação constante foi mantida durante todo o procedimento de eletrodeposição. O sensor de temperatura do pHmetro foi utilizado para medida da temperatura do banho durante a eletrodeposição. A corrente aplicada ao sistema foi ajustada utilizando-se o multímetro na faixa de miliamperagem. A tensão foi controlada automaticamente em função da corrente aplicada ao sistema. Esse sistema foi utilizado tanto na ativação superficial, para eletrodeposição de Ni (subseção 4.2.3), quanto na eletrodeposição de Pd (subseção 4.2.5).

FIGURA 20 – SISTEMA PARA ELETRODEPOSIÇÃO



FONTE: O autor (2018).

TABELA 5 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd

Equipamento	Marca / Modelo	Especificações
Fonte de tensão	ICEL / PS 5000	Faixa de corrente contínua = 0 a 3 A
Multímetro	ICEL / MD 1000	Resolução na faixa de 200 mA = 100 μ A; exatidão $\pm 1,5$ %
Phmetro portátil digital	Ion Lab / PH 500	Precisão na medida do pH = $\pm 0,01$, com compensação automática de temperatura (precisão ± 1 °C)
Agitador magnético	Microquímica / MQAMA – 302	Com chapa de aquecimento
Eletrodo de Pt	---	Grau de pureza da Pt = 99,95 %

FONTE: O autor (2018).

4.2.3 Ativação superficial

Após a limpeza do substrato é realizado o procedimento de ativação superficial. O objetivo deste procedimento é aumentar a aderência da camada de Pd, que será depositada posteriormente. É conhecido que o Pd adsorve alta quantidade de H durante a eletrodeposição (RAO; TRIVEDI, 2005), resultando em fragilização por H na camada de Pd eletrodepositada. O alto nível de tensões internas, gerado pela fragilização por H, conduz à formação de trincas e deslocamento da camada de Pd da superfície da liga de Ni. Esse deslocamento

foi eliminado quando ativação superficial foi realizada anterior ao procedimento de eletrodeposição.

A TABELA 6 mostra a sequência e parâmetros utilizados na ativação superficial da liga NI-183. Na TABELA 7 está detalhada a composição de cada solução ou banho eletrolítico. Essa sequência compreende duas etapas de ataque anódico em solução de H_2SO_4 em densidades de corrente de 20 mA/cm^2 e 150 mA/cm^2 (TABELA 6) seguido de eletrodeposição de Ni (etapa 3), utilizando-se o banho de Watts. Após esta sequência, o substrato está preparado para a eletrodeposição de Pd.

TABELA 6 – ETAPAS E PARÂMETROS UTILIZADOS PARA ATIVAÇÃO SUPERFICIAL DA SUPERLIGA NI-183

Etapa	Solução ou banho eletrolítico	Densidade de corrente (mA/cm^2) / Processo	Tempo (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	pH
1	H_2SO_4	20 / anódico	5	25	-
2	H_2SO_4	150 / anódico	1	25	-
3	Banho de Watts	35 / catódico	10	55	3,5

FONTE: Parâmetros adaptados da norma ASTM B 558 (2013).

NOTA: Para o ataque químico com H_2SO_4 uma fina chapa da própria superliga NI-183 foi utilizada como contra eletrodo.

Após cada etapa realizou-se a limpeza do substrato em ultrassom por 15 minutos.

TABELA 7 – COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO OU BANHO ELETROLÍTICO UTILIZADOS PARA ATIVAÇÃO SUPERFICIAL DA SUPERLIGA NI-183

Solução ou banho eletrolítico	Composição
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	*25 % em massa, contendo 166 mL de H_2SO_4 (93 % de pureza; densidade de $1,83 \text{ g/L}$) diluído em 1 L de água destilada
Banho de Watts	360 g/L de sulfato de Ni ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); 45 g/L de cloreto de Ni ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 37,5 g/L de ácido bórico (H_3BO_3)

FONTE: ASTM B558 (2013).

NOTA: * Resfriado em banho-maria devido à alta reação exotérmica do H_2SO_4 com a água.

4.2.4 Preparação do eletrólito para eletrodeposição de Pd

Para eletrodeposição de Pd, na liga NI-183, foi utilizado o sal de cloreto de paládio (PdCl_2) (Sigma Aldrich) com pureza de 99,9 % e concentração de Pd de 59 a 60 %.

A TABELA 8 mostra os componentes do banho juntamente com suas respectivas concentrações. A preparação do banho foi baseada nos trabalhos de Tang e Zuo (2008), os quais realizaram eletrodeposições com o mesmo banho em aços inoxidáveis para melhoria do desempenho à corrosão. Em função da reduzida solubilidade do PdCl_2 em água, a preparação do banho inclui aquecimento até a temperatura de 60 °C, mantendo sempre o banho em agitação constante, até se obter a diluição total dos componentes.

TABELA 8 – REAGENTES ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA PREPARAÇÃO DO BANHO DE Pd PARA ELETRODEPOSIÇÃO

Reagente analítico	Fórmula química	Fabricante/ Grau de pureza	Concentração no banho
Cloreto de paládio	PdCl_2	Sigma Aldrich / 99,9 %	10 g/L
Cloreto de amônia	NH_4Cl	Alphatec / P.A	50 g/L
Hidróxido de amônia	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28 %)	Alphatec / P.A	15 mL / L
Fosfato de amônio bibásico	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Synth/ P.A	50 g/L

FONTE: Tang e Zuo (2008).

NOTA: Os componentes foram diluídos em água deionizada.

4.2.5 Parâmetros para eletrodeposição de Pd na liga NI-183

Os parâmetros de eletrodeposição de Pd na liga de Ni estão listados na TABELA 9 e foram adaptados dos trabalhos de Tang e Zuo (2008). pH, temperatura e concentração de Pd na solução foram mantidos similares aos utilizados por Tang e Zuo (2008). Com esses parâmetros fixos, variou-se a densidade de corrente aplicada ao sistema, até obter-se uma camada de Pd contínua e com boa aderência. Essas características foram obtidas quando da utilização de densidade de corrente de 7 mA/cm². Para esta densidade de corrente, a taxa de eletrodeposição foi de 0,32 µm/min.

Com o conhecimento desses parâmetros, camadas de Pd com espessuras de 3,2 µm; 4,8 µm; 8,0 µm e 9,6 µm foram eletrodepositadas na superfície da superliga NI-183.

TABELA 9 – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd NA SUPERFÍCIE DA LIGA NI-183

Banho de Pd	Concentração de Pd no banho (g/L)	Temperatura (°C)	pH	Densidades de corrente (mA/cm ²)	Tensão (V)
PdCl ₂	10	Entre 40 e 45	7,3	7,0	1,8 a 1,9

FONTE: Adaptado de Tang e Zuo (2008).

4.2.6 Tratamento térmico pós eletrodeposição de Pd

Camadas de Pd eletrodepositadas apresentam alto nível de tensões internas, resultado da adsorção de hidrogênio durante a eletrodeposição de Pd (RAO; TRIVEDI, 2005). Para reduzir as tensões na camada de Pd eletrodepositada, e promover a interdifusão de Pd e Ni, tratamento térmico a 830 °C por 2 h em atmosfera inerte de Argônio foi realizado, após a eletrodeposição de Pd. A caracterização da seção transversal dos revestimentos (após tratamento térmico) por MEV está apresentada no APÊNDICE B.

4.3 ALUMINIZAÇÃO EM CAIXA (PACK ALUMINIZATION)

A aluminização foi realizada por *pack aluminization*, utilizando o modo de processamento com amostra imersa na pack mistura (FIGURA 3). A composição de pack mistura utilizada foi 30 - 3 - 67 % (peso), em que os valores se referem a composição da fonte de Al, NH₄Cl e Al₂O₃, respectivamente. Al puro (pureza de 99,95 %) foi utilizado como fonte de Al. Para intensificar a diferença da concentração de Pd nas camadas de intermetálicos, duas temperaturas de aluminização foram utilizadas, conforme resumido na TABELA 10. Substratos modificados com camadas de Pd com menores espessuras (3,2 e 4,8 µm) foram processados em temperaturas de aluminização de 1100 °C. Substratos modificados com maiores teores de Pd (8,0 e 9,6 µm) foram aluminizados em temperatura de 1030 °C. Esse procedimento contribuiu para aumentar a diferença na concentração de Pd entre os revestimentos processados. Além dos substratos modificados com Pd, amostras da superliga NI-183 (sem modificação com Pd) também foram aluminizadas a 1030 °C e 1100 °C. A escolha da temperatura de processamento e composição da pack mistura foi baseada nos trabalhos de Goward e Bone (1971), que avaliaram os mecanismos de formação de revestimentos aluminizados. Da discussão realizada na subseção 2.2

conclui-se que o processo de aluminização utilizado neste trabalho foi o HTHA (*high temperature high activity*).

A aluminização foi realizada em forno tubular. O tempo de aluminização utilizado em todos os processamentos foi de 3 h. Atmosfera de argônio foi mantida a sobrepressão durante todo o processamento (aquecimento, patamar e resfriamento). As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 15 °C/min.

TABELA 10 – TEMPERATURAS DE ALUMINIZAÇÃO UTILIZADAS NA LIGA NI-183 MODIFICADA COM DIFERENTES ESPESSURAS DE CAMADA DE Pd

	Temperatura de aluminização (°C)			
	1030		1100	
Espessura da camada de Pd (µm)	8,0	9,6	3,2	4,8

FONTE: O autor (2018).

4.4 OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA

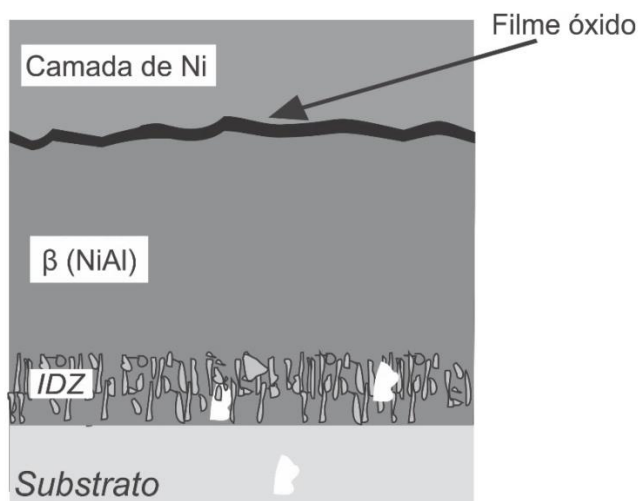
Os revestimentos foram expostos a oxidação isotérmica ao ar a 1000 °C em forno mufla por tempo total de 200 h. A variação da massa foi acompanhada em intervalos de 8 h, nas primeiras 80 h, e em intervalos de 24 h no tempo restante. A taxa de aquecimento foi de 12 °C/min. Em cada medida de massa as amostras eram retiradas do forno logo após o término do patamar para resfriamento (resfriamento ao ar). A medida de massa foi realizada em balança analítica GEHAKA AG 200 com repetitividade de 0,2 mg. Além dos revestimentos aluminizados modificados com Pd o comportamento à oxidação também foi avaliado para a liga de Ni aluminizada a 1030 °C e para o substrato (superliga NI-183).

4.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CARACTERIZAÇÃO

Para avaliação da seção transversal dos revestimentos após o processamento, amostras foram cortadas e embutidas em baquelite. Em seguida foi utilizado procedimento de preparação metalográfica utilizando lixas de granulometria de #220 a #1200. O polimento foi realizado com suspensão de alumina com granulometrias de 1, 0,3 e 0,05 µm. Vale destacar que nenhum procedimento de ataque químico foi realizado após a preparação metalográfica.

Após a oxidação a elevadas temperaturas, optou-se por realizar a deposição de uma camada de Ni, nas superfícies dos revestimentos oxidados, anterior ao corte e embutimento. Esta camada foi depositada para fim único de evitar o deslocamento do filme óxido, formado na superfície dos revestimentos, durante a preparação metalográfica. Para isso, utilizou-se a técnica de eletrodeposição, utilizando o banho de Watts (vide TABELA 7) com os parâmetros de eletrodeposição da TABELA 6, com exceção da densidade de corrente, que neste caso foi de 300 mA/cm^2 , devido à baixa condutividade elétrica dos óxidos formados na superfície do revestimento. Na FIGURA 21 está apresentado um esquema da camada de Ni eletrodepositada, após a oxidação a elevadas temperaturas. Após a eletrodeposição da camada de Ni, a mesma sequência de preparação metalográfica utilizada para os revestimentos após o processamento (parágrafo anterior) foi aplicada.

FIGURA 21 – ESQUEMA DA CAMADA DE Ni ELETRODEPOSITADA, ANTERIOR À PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA, NA SUPERFÍCIE DO FILME ÓXIDO



FONTE: O autor (2018).

4.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos revestimentos foi realizada após o processamento e após a oxidação isotérmica a 1000°C , utilizando-se as técnicas de:

➤ DRX em equipamento SHIMADZU XRD-7000 com radiação Cu K- α , parâmetros: taxa de varredura de $1^\circ/\text{min}$, faixa de varredura de 10 a 110° , corrente de 20 mA e tensão de 40 kV

➤ MEV e EDS em equipamento TESCAN VEGA3, equipado com detector de EDS Oxford x-act

➤ Microscopia confocal Raman em microscópio Witec Alpha 300R, utilizando feixe de laser com comprimento de onda de 532 nm (verde) e faixa espectral de análise entre 14.000 cm^{-1} a 15.000 cm^{-1} (unidades absolutas). O mapeamento Raman foi realizado utilizando-se tempo de integração de 0,108 s, grade de difração com 600 ranhuras/mm e *blaze wavelength*⁷ de 500 nm.

4.7 MEDIDAS DA ESPESSURA MÉDIA DO REVESTIMENTO E CAMADAS

A medida das espessuras dos revestimentos e de suas respectivas camadas foi realizada utilizando microscópio óptico Olympus BX51M. Para detalhe sobre a nomenclatura e/ou definição de cada camada do revestimento consulte o APÊNDICE A. Para cada revestimento, imagens foram obtidas em cinco diferentes regiões e para cada imagem quatro medidas foram realizadas, totalizando 20 medições. A partir deste resultado, foi obtida a média e desvio padrão. Vale destacar que devido a descontinuidade da camada de Pd eletrodepositada, alguns revestimentos apresentaram maior desvio associado a medida. Esse desvio foi mais evidente para o revestimento modificado com a maior espessura de camada de Pd (Pd (9,6 μm)).

⁷ Comprimento de onda em que ocorre a transmissão máxima da grade de difração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção está organizada em dois blocos principais, cada um dividido em duas subseções. No primeiro bloco são apresentados resultados (subseção 5.1) seguido da discussão (subseção 5.2) para os revestimentos aluminizados modificados com Pd após o processamento. Destaque é dado para avaliação da influência do Pd na estrutura do revestimento aluminizado e difusão do Al e elementos de liga (Ti e Cr) para a camada de intermetálicos. Os resultados foram comparados e discutidos frente aos resultados já identificados sobre o impacto da Pt nos revestimentos aluminizados, apresentados no APÊNDICE C.

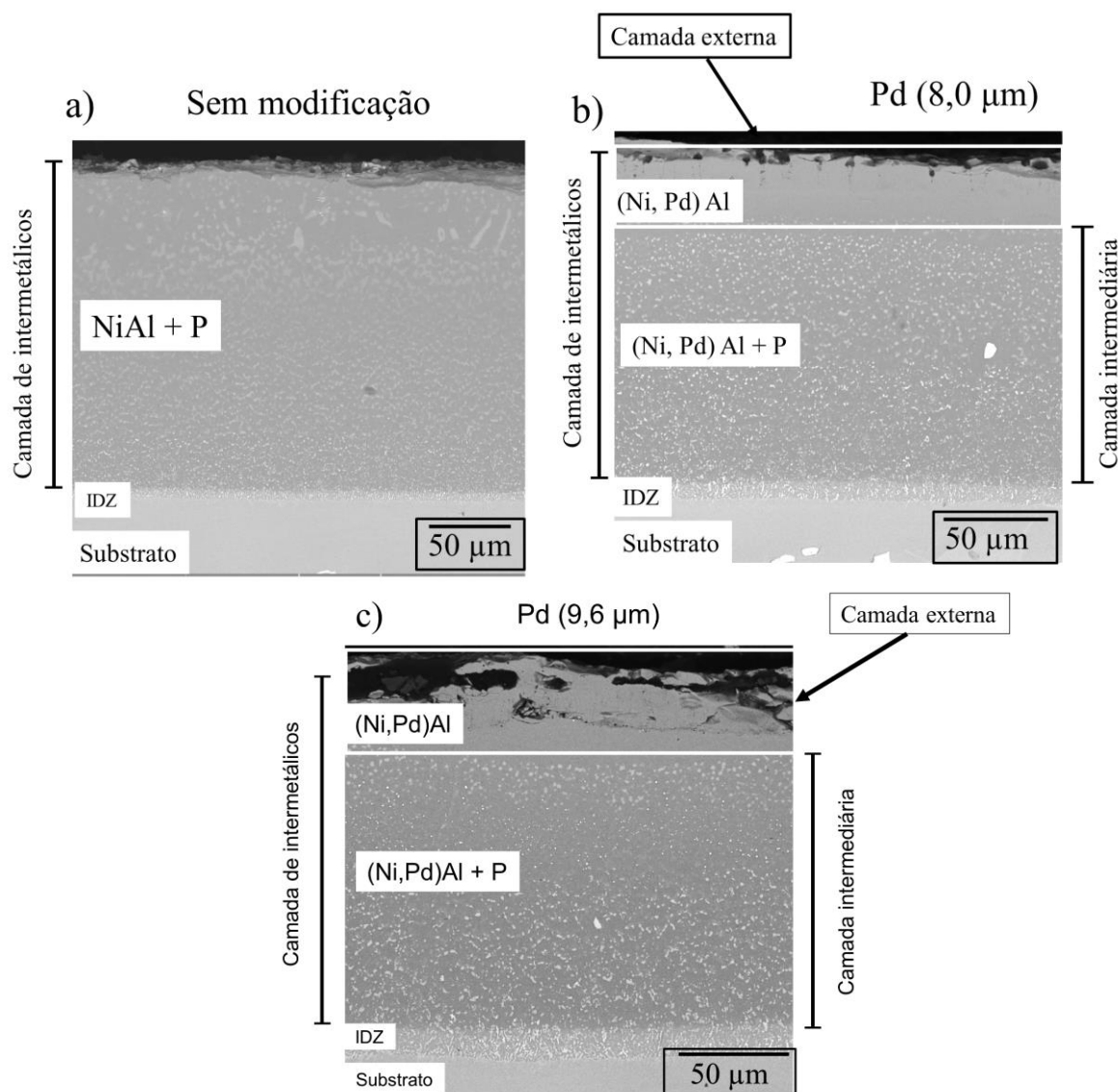
O segundo bloco se inicia com a apresentação dos resultados do desempenho à oxidação isotérmica a 1000 °C (subseção 5.3). Nesta mesma subseção, os resultados da caracterização dos revestimentos após a oxidação por técnicas de MEV (modo SE e BSE), EDS, DRX e microscopia confocal Raman são apresentados. Na subseção 5.4, é realizada a discussão dos resultados da exposição dos revestimentos em atmosfera oxidante a elevadas temperaturas. Enfoque é dado para avaliar a influência do Pd nas características do filme óxido formado na superfície dos revestimentos aluminizados. Novamente esses resultados são comparados aos de revestimentos modificados com Pt, apresentados no APÊNDICE C.

5.1 RESULTADOS: REVESTIMENTOS APÓS PROCESSAMENTO

Na FIGURA 22 estão apresentadas as imagens da seção transversal obtidas em MEV (modo BSE) dos revestimentos aluminizados a 1030 °C sem modificação (FIGURA 22.a) e modificados com camadas de Pd com 8,0 (FIGURA 22.b) e 9,6 µm (FIGURA 22.c). Em todos os revestimentos identifica-se formação de camada de intermetálicos, acima de uma pequena região de interdifusão. A formação desta estrutura está de acordo com o identificado nos trabalhos da literatura (ALPERINE et al., (1989); LAMESLE et al., 1995). Para os revestimentos modificados com Pd, identifica-se que a camada de intermetálicos é subdividida em duas subcamadas: uma subcamada externa livre de precipitados, acima da subcamada intermediária. Essa característica não foi identificada por outros pesquisadores que investigaram a

influência do Pd na estrutura de revestimentos aluminizados (ALPERINE et al., 1989; HE et al., 2000; LI et al., (2003); HONG et al., 2009).

FIGURA 22 – IMAGENS OBTIDAS EM MEV (MODO BSE) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS A 1030 °C: a) SEM MODIFICAÇÃO; b) E c) MODIFICADOS COM CAMADAS DE Pd COM 8,0 e 9,6 μm , RESPECTIVAMENTE



FONTE: O autor (2018).

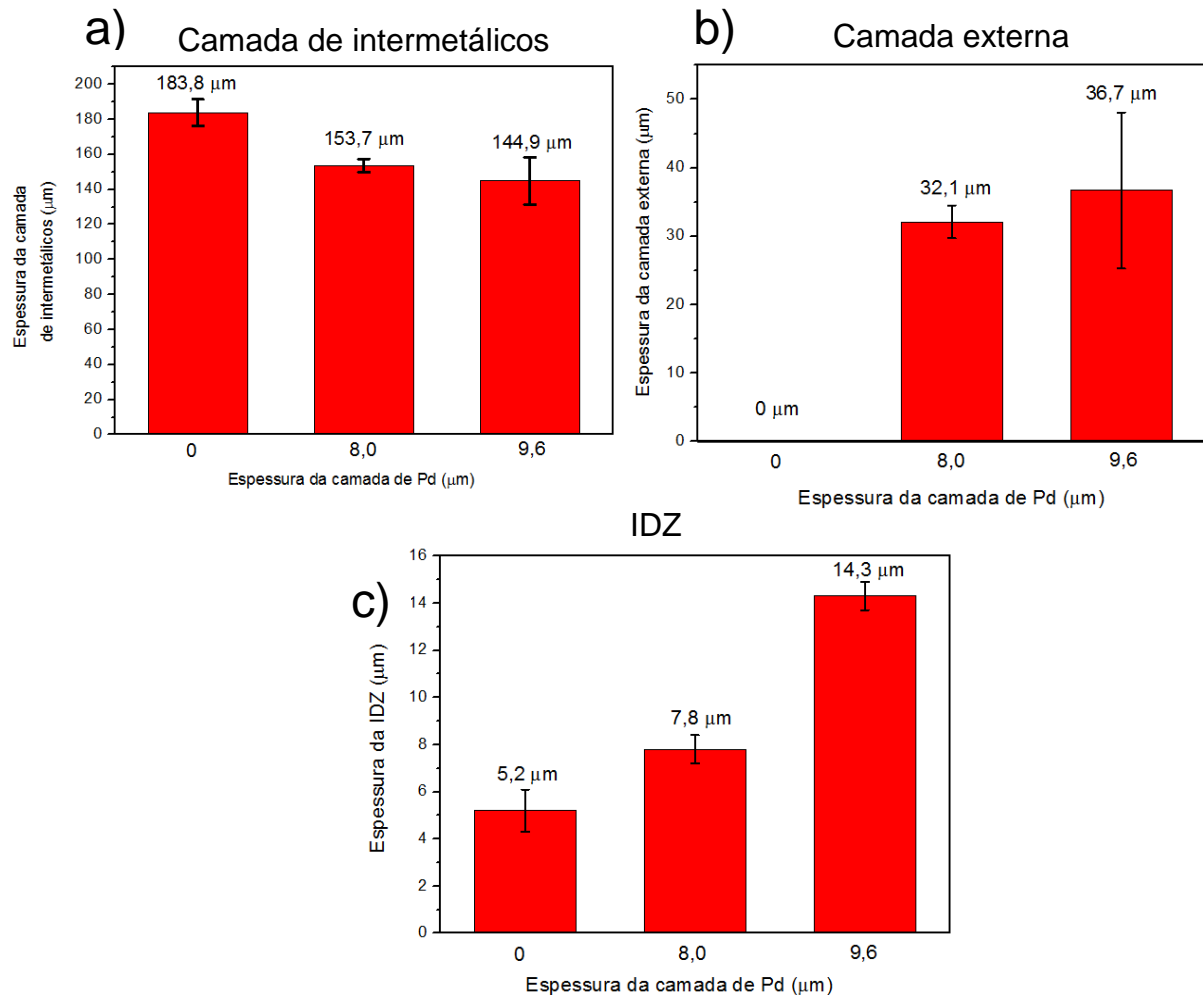
LEGENDA: P – Precipitados.

IDZ – Região de interdifusão.

Na FIGURA 23 estão apresentados os resultados das medidas de espessura da camada de intermetálicos (FIGURA 23.a), camada externa (FIGURA 23.b) e IDZ (FIGURA 23.c), dos revestimentos apresentados na FIGURA 22. Para detalhes sobre os procedimentos adotados para medida e erro consulte a subseção 4.7. Com o aumento da concentração de Pd no revestimento identifica-se redução na

espessura da camada de intermetálicos e aumento na espessura da subcamada externa livre de precipitados e região de interdifusão (IDZ).

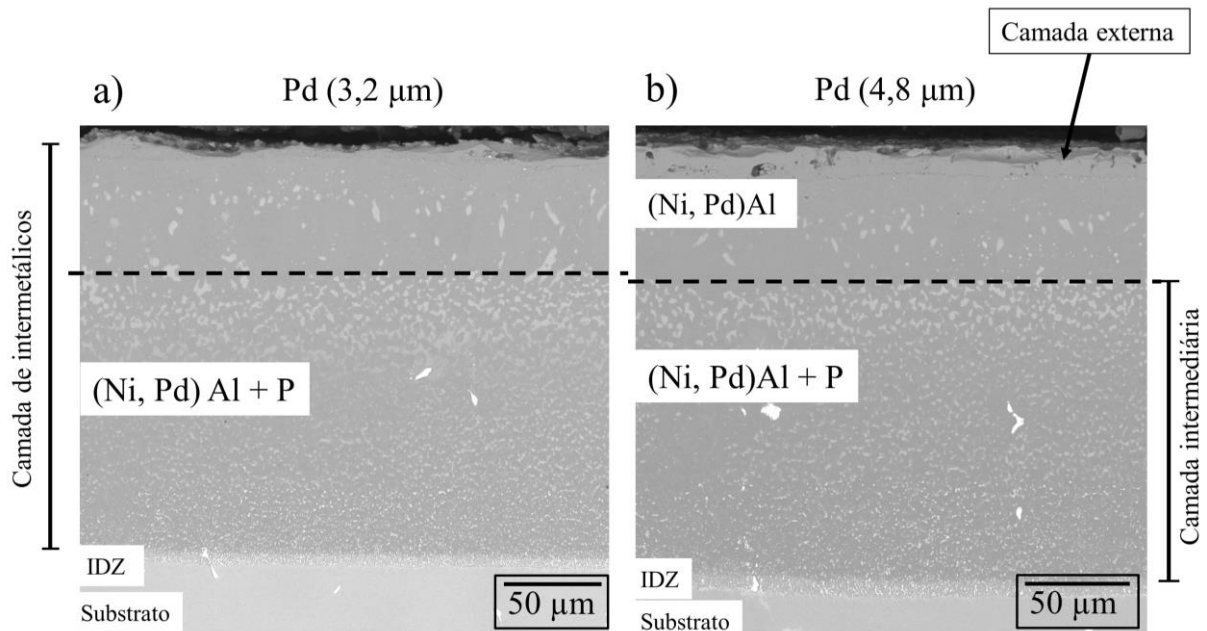
FIGURA 23 – ESPESSURAS DAS CAMADAS DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS A 1030 °C: a) CAMADA DE INTERMETÁLICOS; b) CAMADA EXTERNA; c) IDZ



FONTE: O autor (2018).

Na FIGURA 24.a e FIGURA 24.b estão apresentados os resultados de MEV (modo BSE) da seção transversal dos revestimentos aluminizados em temperatura de 1100 °C modificados com menores espessuras de camada de Pd (3,2 e 4,8 μm). Vale destacar que maior temperatura de aluminização foi utilizada para obter revestimentos com menores concentrações de Pd. Identifica-se as mesmas características dos revestimentos modificados com Pd processados a 1030 °C, sendo a camada de intermetálicos composta por uma camada intermediária com precipitados de elementos de liga, abaixo da camada externa com reduzida fração de precipitados.

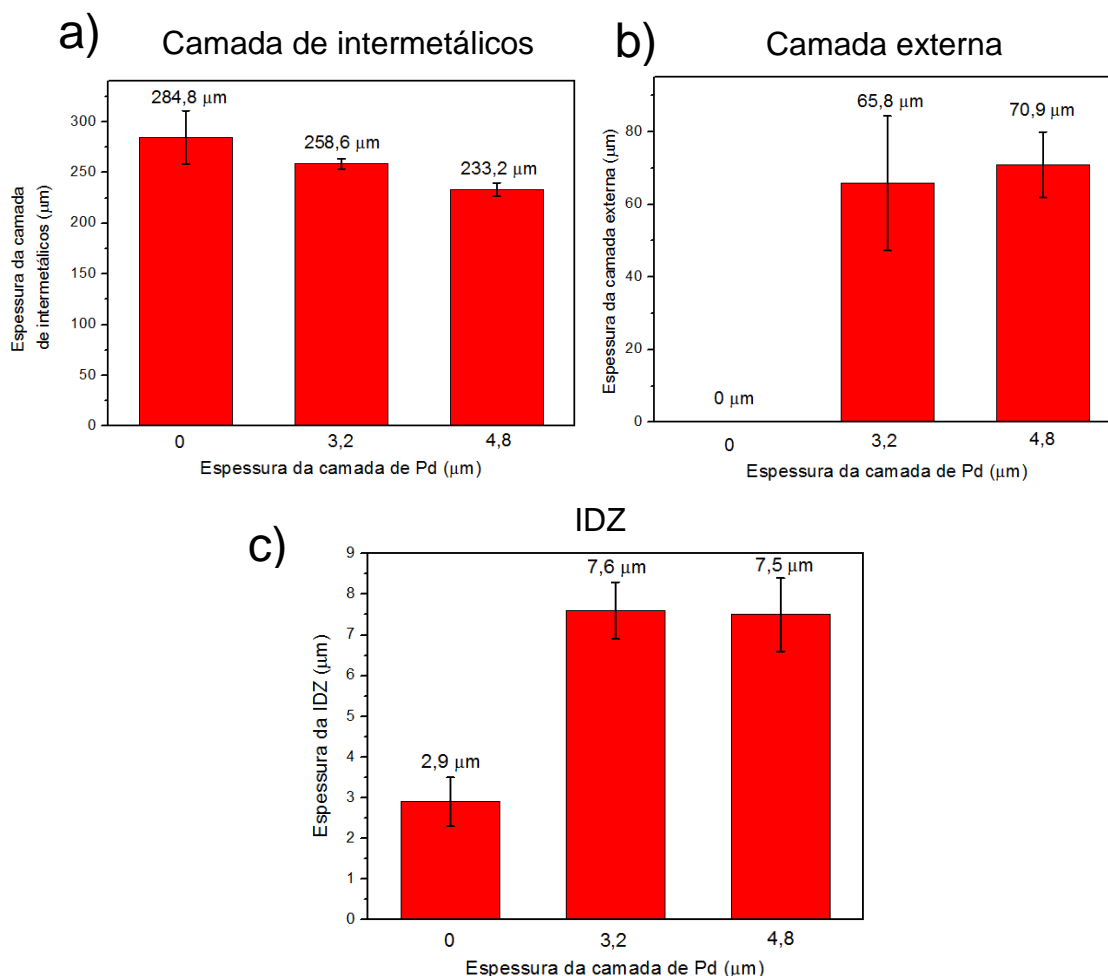
FIGURA 24 – IMAGENS OBTIDAS EM MEV (MODO BSE) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS A 1100 °C MODIFICADOS COM CAMADAS DE Pd DE: a) 3,2 μm ; b) 4,8 μm



FONTE: O autor (2018).

Na FIGURA 25 estão apresentados os resultados da medida de espessura da camada de intermetálicos, camada externa e IDZ dos revestimentos processados a 1100 °C. Devido à maior temperatura de aluminização, a espessura da camada de intermetálicos e da camada externa foi maior quando comparado aos revestimentos aluminizados a 1030 °C (FIGURA 23). As medidas de espessura dos revestimentos processados a 1100 °C seguem a mesma tendência das identificadas nos revestimentos aluminizados a 1030 °C, permitindo afirmar que o aumento da concentração de Pd causa redução na espessura da camada de intermetálicos e aumento das espessuras da camada externa e IDZ.

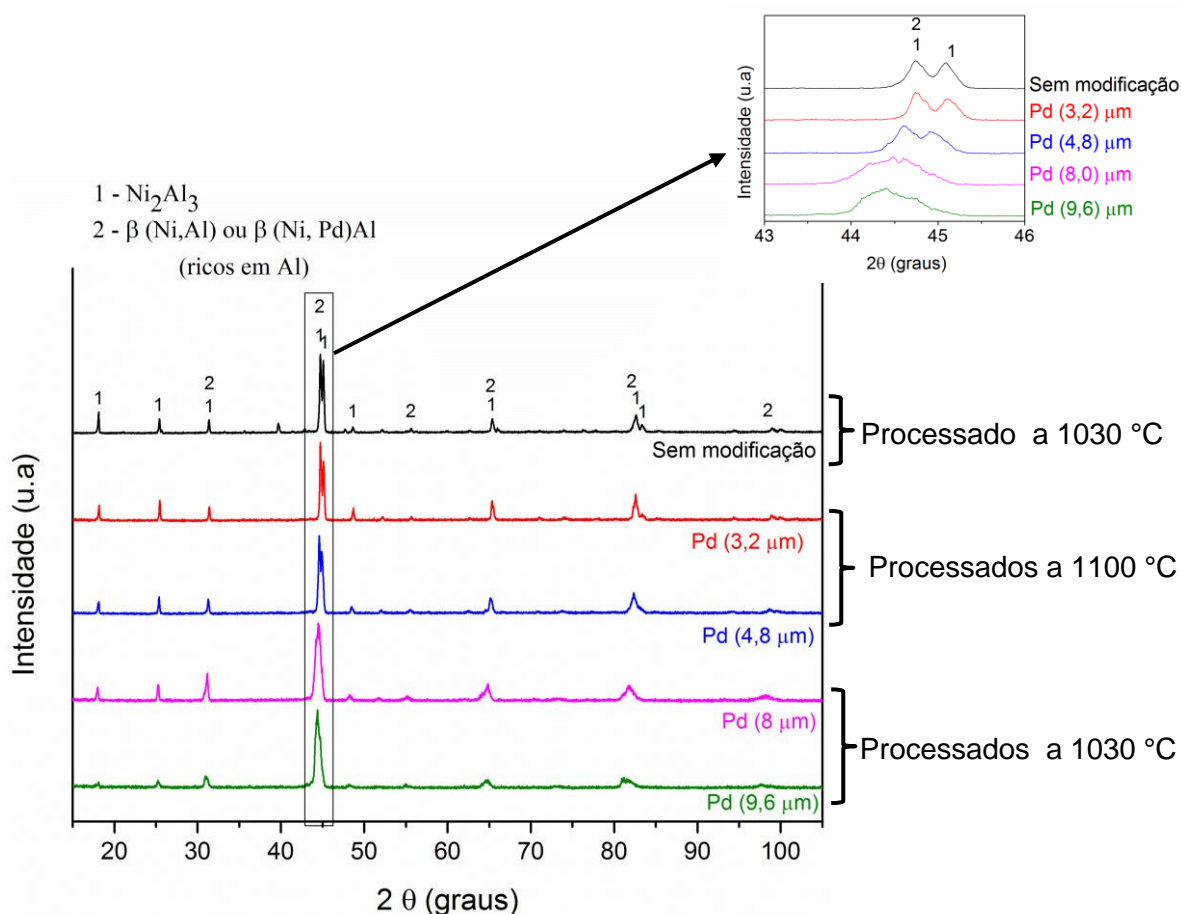
FIGURA 25 – ESPESSURAS DAS CAMADAS DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS A 1100 °C:
a) CAMADA DE INTERMETÁLICOS; b) CAMADA EXTERNA; c) IDZ



FONTE: O autor (2018).

As fases identificadas na superfície dos revestimentos estão apresentadas na FIGURA 26. Para todos os revestimentos, identificou-se matriz $\beta(\text{NiAl})$ com Pd em solução sólida, quando da modificação do revestimento com Pd. Também está presente o intermetálico $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ na superfície dos revestimentos aluminizados sem modificação e modificados com menores concentrações de Pd (3,2 e 4,8 μm). No destaque do difratograma (ampliação) é possível identificar que com o aumento da concentração de Pd no revestimento os picos do intermetálico $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ são cada vez menos intensos, e o pico do intermetálico $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$ se alarga para ângulos menores, que segundo a Lei de Bragg indica aumento do parâmetro de rede.

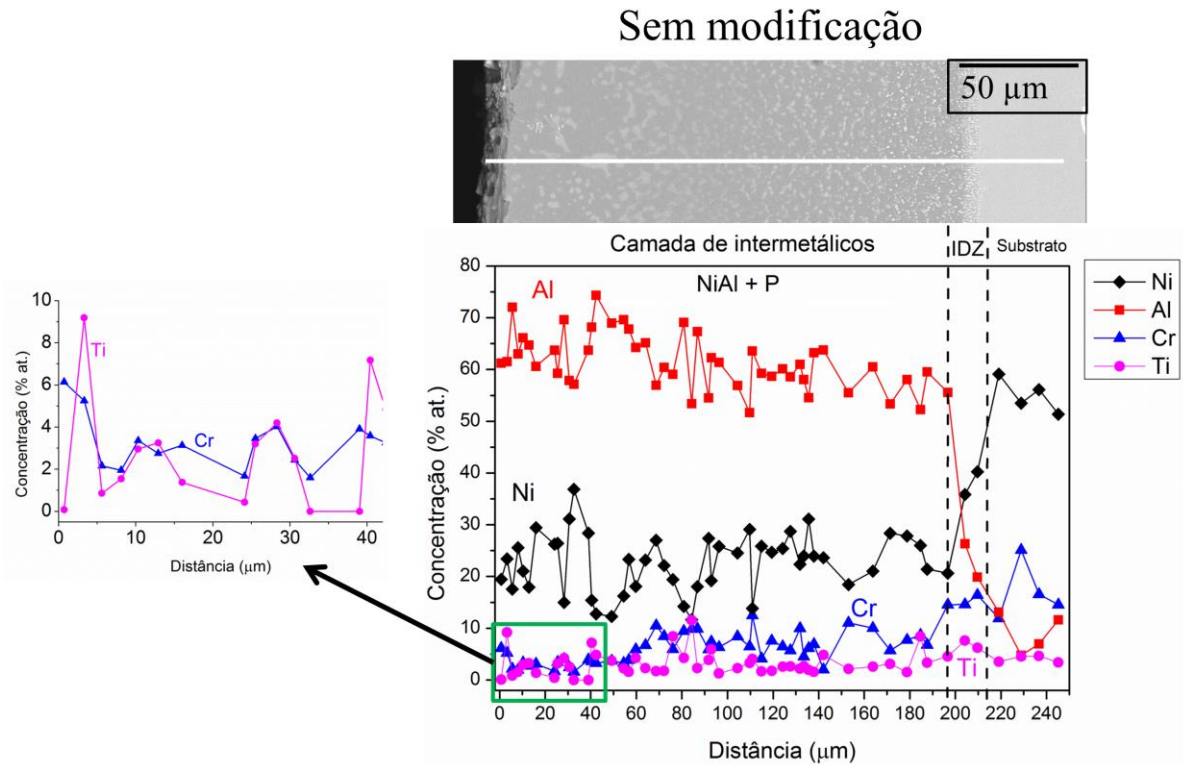
FIGURA 26 – RESULTADOS DE DRX DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS SEM MODIFICAÇÃO E MODIFICADOS COM Pd



FONTE: O autor (2018).

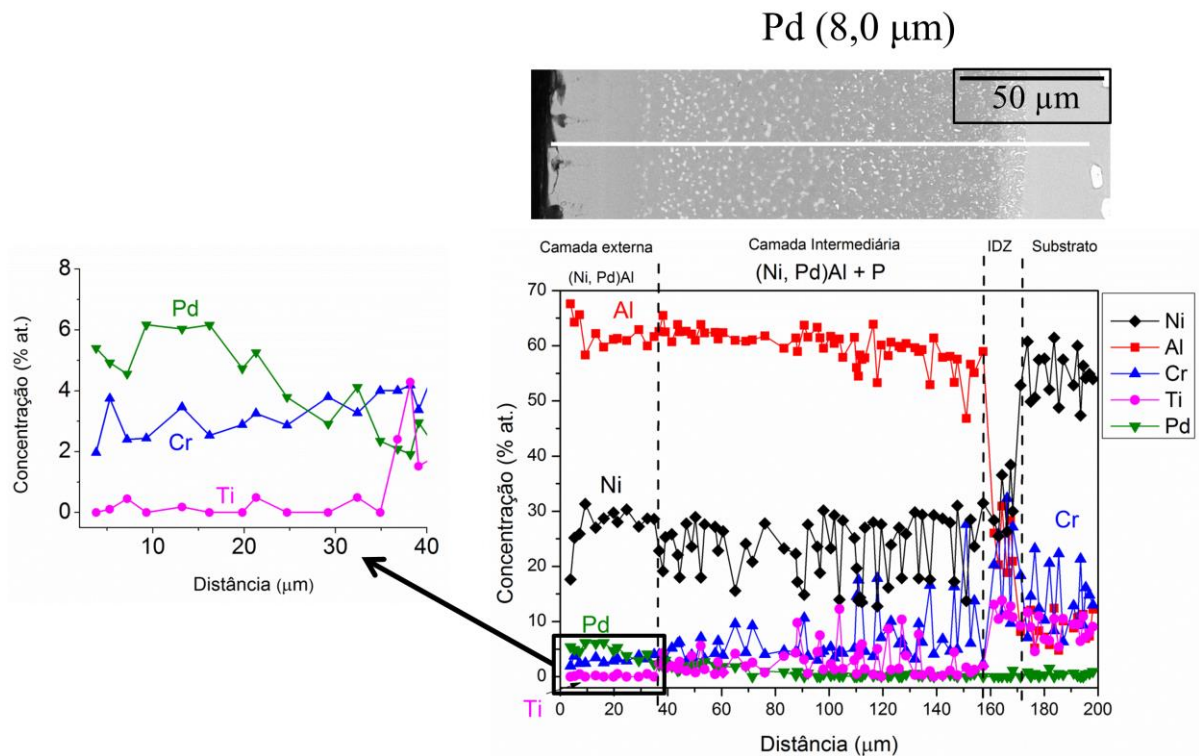
Para avaliação da interdifusão do Al, Ni e elementos de liga, identificação da estequiometria da matriz de intermetálicos formada e da composição dos precipitados, perfis de composição química dos elementos em maior concentração na camada (Ni, Al, Ti e Cr), juntamente com o Pd, foram obtidos (FIGURA 27 a FIGURA 31), respectivamente para os revestimentos aluminizados sem modificação (FIGURA 27) e modificados com camadas de Pd com 8,0 (FIGURA 28); 9,6 (FIGURA 29); 3,2 (FIGURA 30) e 4,8 μm (FIGURA 31). Todos os revestimentos possuem matriz $\beta(\text{NiAl})$ ou $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$ rica em Al com elementos de liga em solução sólida. Com o aumento da concentração de Pd, menores concentrações de elementos de liga, principalmente Ti são identificados na camada externa dos revestimentos.

FIGURA 27 – PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARA O REVESTIMENTO ALUMINIZADO A 1030 °C SEM MODIFICAÇÃO



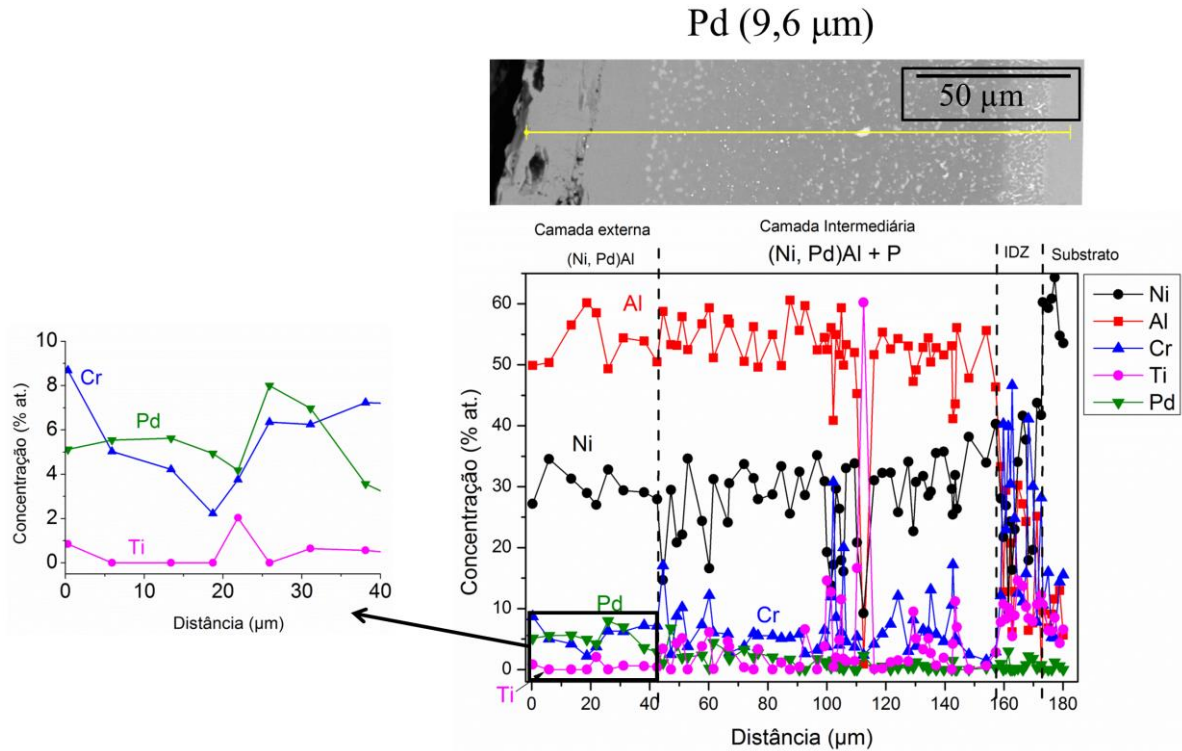
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 28 – PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARA O REVESTIMENTO ALUMINIZADO A 1030 °C MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 8,0 µm DE ESPESSURA



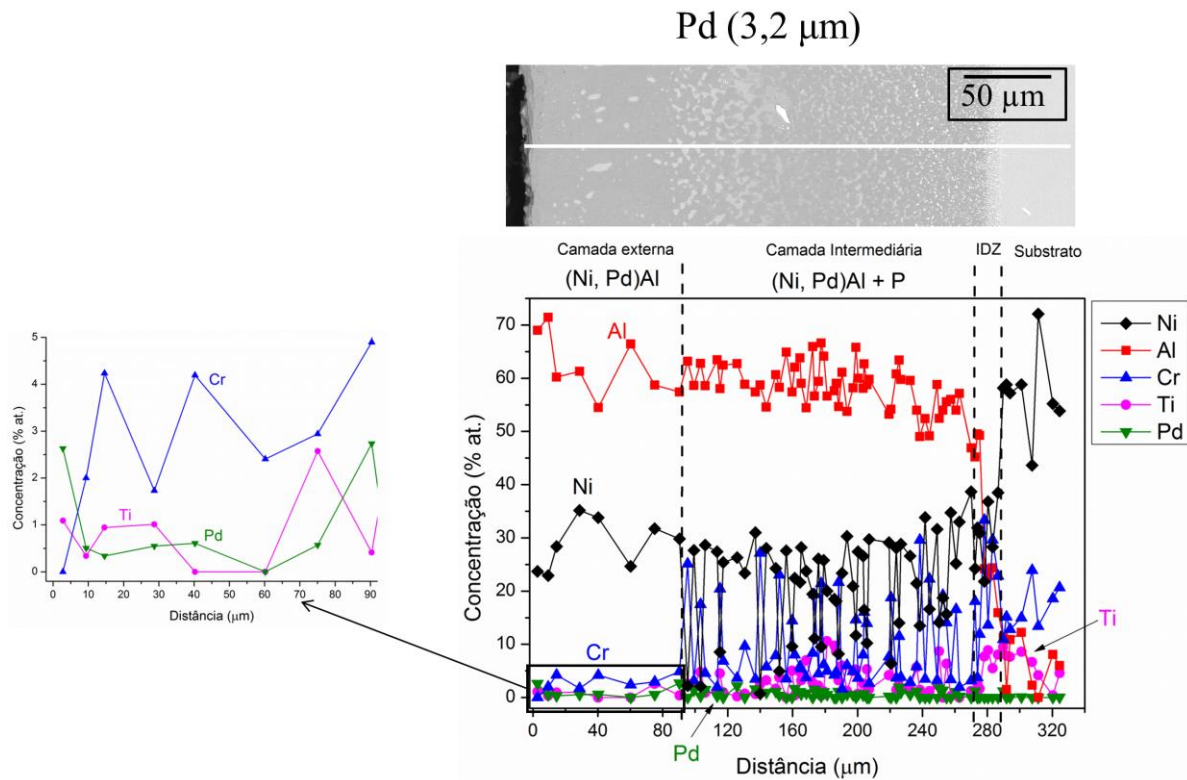
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 29 – PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARA O REVESTIMENTO ALUMINIZADO A 1030 °C MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 9,6 µm DE ESPESSURA



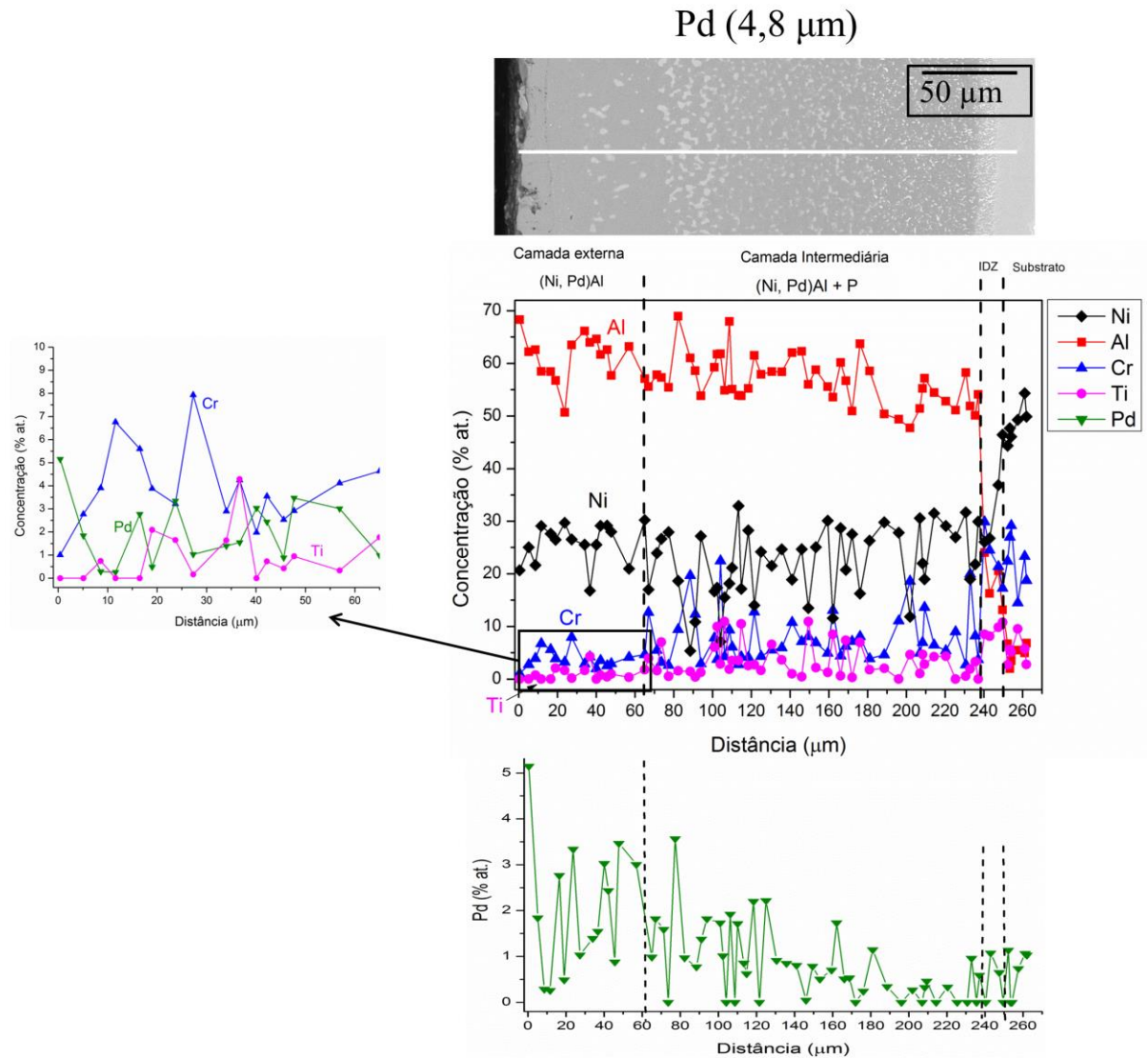
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 30 – PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARA O REVESTIMENTO ALUMINIZADO A 1100 °C MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 3,2 µm DE ESPESSURA



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 31 – PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARA O REVESTIMENTO ALUMINIZADO A 1100 °C MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 4,8 μm DE ESPESSURA



FONTE: O autor (2018).

Na TABELA 11 estão compilados os resultados da composição química média das camadas de cada revestimento aluminizado. Em destaque estão as composições químicas da camada externa dos revestimentos, que possuem altas concentrações de Pd e menores concentrações de Ti e Cr quando comparado ao revestimento aluminizado sem modificação.

TABELA 11 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CAMADAS DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS APÓS O PROCESSAMENTO (EM % at.)

Espessura da camada de Pd / Temperatura de aluminização	Camada	Ni	Al	Cr	Ti	Pd
0 µm / 1030 °C	Externa	23,9	62,5	5,9	2,4	0
	IDZ	50,3	12,7	17,8	6,3	0
8,0 µm / 1030 °C	Externa	27,9	62	3,1	0,2	5,3
	Intermediária	23,9	62,1	5,3	2,2	1,7
	IDZ	29,3	33,8	17,7	8,3	0
9,6 µm / 1030 °C	Externa	29,9	56,7	5,0	1,1	4,4
	Intermediária	29,9	54,9	5,2	2,7	2,0
	IDZ	30,5	30,7	17,7	9,8	0
3,2 µm / 1100 °C	Externa	28,4	63	3,3	0,9	0,9
	Intermediária	20,6	62,4	8,0	3,2	0,7
	IDZ	30	28,2	19,4	8,8	0
4,8 µm / 1100 °C	Externa	28,3	62,1	3,4	0,5	2,4
	Intermediária	20,4	60,8	7,2	4,9	1,3
	IDZ	31,9	25,3	19,4	8,8	0

FONTE: O autor (2018).

NOTA: A incerteza nas medidas de EDS é de 1 %.

A soma dos elementos W + Mo + Ta completa o balanço (100 %).

5.2 DISCUSSÃO DE RESULTADOS: REVESTIMENTOS APÓS PROCESSAMENTO

A partir dos resultados dos perfis de composição química da seção transversal dos revestimentos aluminizados (FIGURA 27 a FIGURA 31) e dos resultados de DRX (FIGURA 26), identifica-se que todos os revestimentos possuem matriz de intermetálicos $\beta(\text{NiAl})$ rica em Al com Pd em solução sólida, o qual se distribui na camada de modo a formar um gradiente de composição da superfície do revestimento para o substrato, em todos os revestimentos modificados com este elemento. A matriz de intermetálicos identificada nos revestimentos está em acordo com o reportado em diferentes trabalhos na literatura que utilizaram condições de processamentos correlatas (ALPERINE et al., 1989, 1990; HE et al., 2000; LI et al., 2003; LAMESLE; STEINMETZ, 1995; HONG et al., 2009). A ausência de aluminetos de Pd, é resultado da alta solubilidade do Pd no intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ (acima de 30 % (at.)), conforme identificou Steinmetz et al. (1993) e que posteriormente propôs o diagrama de fases Ni-Al-Pd a 850 °C - 1000 °C (LAMESLE et al., 1995).

Do ponto de vista da viabilidade da substituição da Pt pelo Pd, a formação de matriz de intermetálicos $\beta(\text{NiAl})$ com Pd em solução sólida é benéfica. Em revestimentos aluminizados modificados com Pt, fases intermetálicas frágeis, como o PtAl_2 , podem se formar na camada de intermetálicos (KRISHNA et al. 1998), dependendo das condições e modo de processamento utilizado (APÊNDICE C), comprometendo as propriedades mecânicas do revestimento aluminizado, conforme destaca Riethmueller et al. (2006) em trabalho sobre as propriedades mecânicas de revestimentos aluminizados modificados com Pt. Assim a ausência de fases frágeis, na camada de intermetálicos de revestimentos modificados com Pd, é vantajosa quando da aplicação destes revestimentos.

Na superfície dos revestimentos com menores concentrações de Pd identificou-se a presença do intermetálico $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ (FIGURA 26). Dos trabalhos de Goward e Boone (1971) é conhecido que na utilização de reduzidas temperaturas de processamento (de 870 a 650 °C) e alta atividade de Al, matrizes intermetálicas com altas concentrações de Al ($\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ e $\beta(\text{NiAl})$ rico em Al) se formam. Como o ciclo de resfriamento do processamento passa exatamente por essa faixa de temperatura, a formação do intermetálico $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ na superfície do revestimento pode ser associada com a rampa de resfriamento do ciclo de aluminização. Conforme será

discutido no decorrer desta seção, a presença desta fase intermetálica somente em revestimentos com menores concentrações de Pd é resultado do impacto do Pd na mobilidade do Ni na camada de intermetálicos.

Outras características microestruturais comuns em todos os revestimentos aluminizados são: a reduzida espessura da região de interdifusão (IDZ) e a presença de carbetos do substrato na camada de intermetálicos (FIGURA 22 e FIGURA 24), evidências de que os revestimentos se formaram por difusão preferencial de Al para o interior do revestimento. Esse mecanismo de formação é característico de revestimentos processados por *pack aluminization* em alta temperatura alta atividade de Al (HTHA) com amostras imersas na pack mistura (GOWARD; BOONE, 1971).

Apesar de todos os revestimentos se formarem por difusão preferencial interna de Al, identificam-se diferenças entre a microestrutura dos revestimentos aluminizados sem modificação (FIGURA 22.a) e modificados com Pd (FIGURA 22.b e FIGURA 22.c). Essas modificações são resultado da influência do Pd nos processos difusionais. Associando as características da microestrutura com resultados de espessuras dos revestimentos (FIGURA 23 e FIGURA 25), é possível afirmar que o aumento da concentração de Pd na camada de intermetálicos conduz às seguintes modificações microestruturais:

- Aumento da espessura da região de interdifusão (IDZ)
- Redução na espessura da camada de intermetálicos
- Formação de camada externa livre de precipitados

As avaliações de Lamesle et al. (1997) sobre o impacto do Pd nos processos difusionais no $\beta(\text{NiAl})$ mostraram que, para composições do $\beta(\text{NiAl})$ estequiométricas, o aumento da concentração de Pd causa aumento na mobilidade do Ni e Pd na rede do $\beta(\text{NiAl})$ (FIGURA 11). Extrapolando esses resultados para intermetálicos com composições ricas em Al (caso do presente trabalho), é possível afirmar que o aumento da concentração de Pd no revestimento impacta em aumento da mobilidade do Ni na camada de intermetálicos. De fato, o aumento na espessura da região de interdifusão, com o aumento da concentração de Pd (FIGURA 23.c e FIGURA 25.c), indica que ocorreu maior difusão externa de Ni do substrato para o revestimento. Outros trabalhos que compararam a estrutura de revestimentos aluminizados simples e modificados com Pd também identificaram a mesma característica (ALPERINE et al., 1989; SWADŹBA et al., 2011). Contudo no trabalho

de Swadzba e coautores o revestimento foi modificado com camada dupla Pt/Pd, o que dificulta isolar o efeito do Pd, já que a Pt também influencia na mobilidade do Ni no intermetálico $\beta(\text{NiAl})$.

Outra evidência da influência do Pd na mobilidade do Ni é a redução na intensidade dos picos do intermetálico $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ (ampliação na FIGURA 26), fase onde o Ni tem reduzida mobilidade, com a redução da concentração de Pd. Este comportamento indica que o Pd privilegia a formação de intermetálicos mais ricos em Ni, fases em que a mobilidade do Ni é muito maior que a mobilidade do Al (FIGURA 5.b). As análises da composição média de Ni na camada externa dos revestimentos (TABELA 11) confirmam este resultado. Para os revestimentos modificados com Pd, as composições de Ni nesta camada ficaram entre 27,9 a 29,9 % (at.), enquanto que para o revestimento aluminizado sem modificação esta composição foi de 23,9 % (at.). Além da redução na intensidade dos picos do $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$, identificou-se alargamento dos picos do $\beta(\text{NiAl})$ para menores ângulos (maior parâmetro de rede) com o aumento da concentração de Pd na camada externa. Esse comportamento ocorre devido à substituição dos átomos de Ni ($r_a = 125 \text{ pm}$), por átomos de Pd ($r_a = 139 \text{ pm}$) na rede do $\beta(\text{NiAl})$, causando deformações na rede cristalina deste intermetálico.

A redução na espessura da camada de intermetálicos, com o aumento da concentração de Pd (FIGURA 23.a e FIGURA 25.a), pode ser associada a dois mecanismos distintos: redução da força motriz para difusão interna de Al (*inward diffusion*) ou redução na difusão externa de Ni (*outward diffusion*) do substrato para formação do revestimento. Este último mecanismo pode ser desconsiderado, já que a difusão externa de Ni aumenta com o aumento da concentração de Pd, o que em tese conduziria ao aumento na espessura da camada de intermetálicos. Assim, somente o mecanismo de difusão interna de Al (*inward diffusion*) pode ser utilizado para explicar a redução na espessura da camada de intermetálicos. Para uma dada área da superfície do revestimento, a concentração média de Al (mg/cm^2) nos revestimentos sem modificação e modificados com Pd é muito similar (FIGURA 27 a FIGURA 31 e TABELA 11). Se a quantidade de Al por unidade de área é muito similar em todos os revestimentos, então a única causa que explica a menor espessura dos revestimentos modificados com Pd é a redução da força motriz para difusão do Al, nas condições de processamento utilizadas. Conforme já discutido, a característica do Pd em privilegiar a formação de fases intermetálicas com menor

mobilidade do Al (intermetálicos ricos em Ni) é outro indício de que o Pd reduz a força motriz para difusão do Al.

Esse resultado não está de acordo com alguns trabalhos da literatura. Alperine et al. (1989), Li et al. (2003) e Bai, Luo e Koo (2004), identificaram maiores espessuras da camada de intermetálicos em revestimentos modificados com Pd, quando comparado aos revestimentos sem modificação, característica que indica aumento da força motriz para difusão de Al, quando da modificação do revestimento com Pd. Contudo, Lamesle e Steinmetz (1995) realizaram processos de difusão de Al em liga de Ni modificada com diferentes teores de Pd (0, 30, 50, 70 e 100 % at.). A maximização da espessura da camada de intermetálicos, ou seja, maximização da força motriz para difusão do Al, foi identificada para o revestimento processado sobre o substrato com 30 % (at.) de Pd. Esses resultados mostram que o impacto do Pd na atividade do Al ainda não é bem entendido, e no caso do presente trabalho, identificou-se que nas condições de processamento utilizadas, as quais conduziram à formação de intermetálicos com composições ricas em Al, houve redução da força motriz para difusão do Al.

Quando a influência do Pd na atividade do Al e mobilidade do Al e Ni na camada de intermetálicos é comparada à influência da Pt, identifica-se comportamentos opostos. O aumento do teor de Pt em revestimentos aluminizados causa aumento na espessura da camada de intermetálicos (APÊNDICE C). Em contraste com o Pd, a Pt possui boa afinidade química com o Al, proporcionando aumento da difusão do Al para o revestimento com o aumento da concentração de Pt e, portanto, aumento da espessura da camada de intermetálicos. Este resultado é condizente com o reportado por Krishna et al. (1998) em trabalho sobre a influência da concentração de Pt na estrutura e desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados. Também é consenso na literatura que a Pt aumenta a mobilidade do Al na rede do $\beta(\text{NiAl})$, conforme destacam Marino e Carter (2010a) e Gleeson et al. (2004) em trabalhos teórico e experimental, respectivamente⁸. Já no caso do Pd os trabalhos de Lamesle et al. (1997) mostraram que este elemento pouco influencia na mobilidade do Al em intermetálicos $\beta(\text{NiAl})$ ricos em Ni.

Quando a influência da Pt e Pd na mobilidade do Ni no intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ é comparada, identifica-se que a modificação do revestimento com Pd pode ser

⁸ Para mais detalhes sobre esta discussão consulte o APÊNDICE C.

vantajosa, para aplicabilidade em elevadas temperaturas, quando comparado à Pt. Conforme já discutido nesta subseção, o aumento da concentração de Pd no $\beta(\text{NiAl})$ rico em Al aumenta a mobilidade do Ni. Contudo, Lamesle et al. (1997) identificaram que para intermetálicos com composição hipostequiométrica (intermetálico rico em Ni) o Pd reduz a mobilidade do Ni, comportamento contrário à influência da Pt, a qual aumenta a mobilidade do Ni em intermetálicos $\beta(\text{NiAl})$ ricos em Ni (MARINO; CARTER, 2010b). Conforme será discutido na subseção 5.4 essa característica é vantajosa para aplicabilidade a elevadas temperaturas, pois reduz a degradação da camada de intermetálicos, devido à redução da difusão de Ni do substrato para o revestimento.

A TABELA 12 compila e compara os comportamentos identificados em revestimentos modificados com Pd e Pt identificados no presente trabalho (destacados em negrito) e em trabalhos da literatura. Os resultados da influência da Pt na estrutura de revestimentos aluminizados são discutidos no APÊNDICE C.

TABELA 12 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CARACTERÍSTICAS, OU MECANISMO IDENTIFICADO, DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS MODIFICADOS COM Pd E Pt

Paládio		Platina	
Característica ou mecanismo identificado	Referências	Característica ou mecanismo identificado	Referências
Camada de intermetálicos com matriz de aluminetos de Ni ($\beta(\text{NiAl})$ ou $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ com Pd em solução sólida	He et al. (2000); Hong et al. (2009) e autoria própria	Camada de intermetálicos com matriz bifásica $\beta(\text{Ni,Pt})\text{Al} + \text{PtAl}_2$	Krishna et al. (1998); Riethmueller et al. (2006)
Pd reduz a força motriz para difusão do Al	Lamesle e Steinmetz (1995) e autoria própria	Pt aumenta a força motriz para difusão do Al	Krishna et al. (1998); Copland (2007) e autoria própria
Pd pouco influencia na mobilidade do Al na rede do $\beta(\text{NiAl})$	Lamesle et al. (1997)	Pt aumenta a mobilidade do Al na rede do $\beta(\text{NiAl})$	Gleeson et al. (2004); Marino e Carter (2010a) e autoria própria
Influência do Pd na mobilidade do Ni no $\beta(\text{NiAl})$ varia em função da estequiometria: no $\beta(\text{NiAl})$ rico em Al, o Pd aumenta a mobilidade do Ni; no $\beta(\text{NiAl})$ rico em Ni, o Pd reduz a mobilidade do Ni	Lamesle et al. (1997) e autoria própria	Para intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ rico em Ni ou estequiométrico a Pt aumenta a mobilidade do Ni	Marino e Carter (2010b)
Pd reduz a difusão de elementos de liga (Cr, Ti e Co) para a camada de intermetálicos	He et al. (2000) e autoria própria	Pt reduz a difusão de Cr e Co e pouco influencia na difusão de Ti para a camada de intermetálicos	Zhang et al. (2001); Vialas e Monceau (2006) e autoria própria

FONTE: O autor (2018).

Outra característica bastante evidente quando da modificação do revestimento com Pd é a ausência de precipitados de Cr e Ti na camada externa. Duas hipóteses podem ser avaliadas para explicar este comportamento: Pd aumenta a solubilidade do Cr e Ti na rede do $\beta(\text{NiAl})$ e $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$, evitando que ocorra a precipitação desses elementos; Pd reduz a difusão de Cr e Ti para a camada externa dos revestimentos aluminizados.

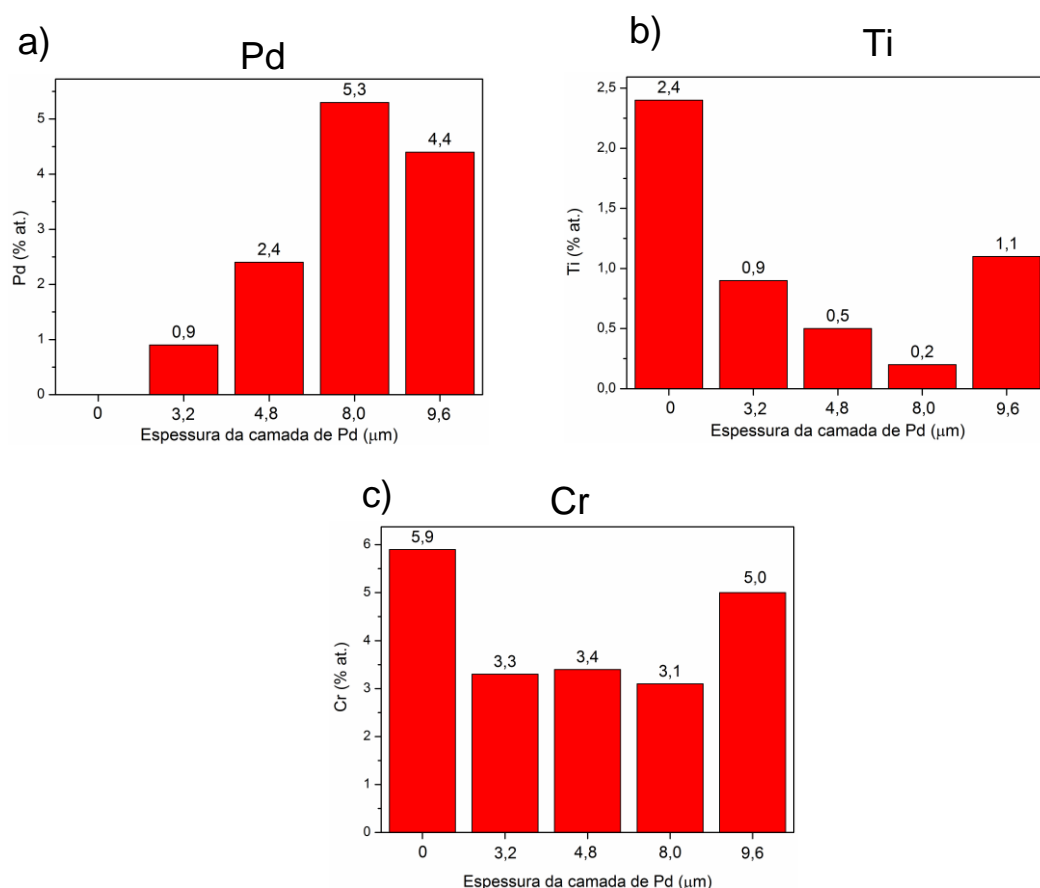
Avaliando os perfis de composição química dos revestimentos modificados com Pd, em particular aqueles com maiores concentrações de Pd na camada externa (FIGURA 28 e FIGURA 29), é possível identificar que a concentração de Cr e principalmente Ti é bastante reduzida nesta camada (gradiente composicional de Ti é inverso ao do Pd), característica que não é identificada no revestimento aluminizado sem modificação (FIGURA 27). Esses resultados também podem ser avaliados a partir da composição química média dos elementos na camada externa (FIGURA 32). Para maiores concentrações de Pd nesta camada (FIGURA 32.a) há redução nas concentrações de Ti (FIGURA 32.b) e Cr (FIGURA 32.c). Os resultados para o revestimento modificado com a camada de Pd com 9,6 μm não acompanham a tendência da distribuição dos elementos na camada externa, devido à falta de uniformidade da camada de Pd eletrodepositada para este revestimento. Contudo, evidenciam a mesma tendência de redução da concentração dos elementos de liga quando da presença de Pd na camada externa.

A partir dos fatos evidenciados é possível afirmar que a ausência de precipitados de Cr e Ti na camada externa dos revestimentos modificados com Pd foi causada porque o Pd reduz a difusão desses elementos do substrato para o revestimento. Apesar disso, o efeito do Pd na redução da difusão de Cr para a camada externa não foi tão significativo quanto a redução na difusão de Ti. Assim, conforme as hipóteses propostas no início desta discussão, a ausência de precipitados de Cr na camada externa dos revestimentos modificados com Pd pode ter sido causada pelos dois fatores: redução da difusão de Cr do substrato para o revestimento e aumento da solubilidade do Cr quando da modificação dos intermetálicos $\beta(\text{NiAl})$ e $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ com Pd.

Esses resultados estão de acordo com o reportado nos trabalhos de He et al. (2000) que comparou as concentrações de elementos de liga (Cr, Ti, Co) e elementos refratários em revestimentos aluminizados sem modificação e modificados com Pd, após oxidação isotérmica a 1000 °C por 2000 h. Foi

identificado reduzida concentração de elementos de liga e elementos refratários nos revestimentos modificados com Pd, quando comparado ao revestimento sem modificação.

FIGURA 32 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS ELEMENTOS NA CAMADA EXTERNA DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS: a) Pd; b) Ti; c) Cr



FONTE: O autor (2018).

Já Li et al. (2003) afirmaram que o Pd aumenta a difusão de Ti do substrato para o revestimento. Contudo, os resultados experimentais dos autores deixam dúvidas a respeito dessa afirmação, visto que as avaliações de composição do Ti foram realizadas somente na superfície e após a oxidação isotérmica dos revestimentos. Como a exposição do revestimento em atmosfera oxidante altera os processos difusionais, e o Ti possui afinidade com o O, é possível que a identificação de Ti na superfície do revestimento aluminizado modificado com Pd, após a oxidação, seja resultado da afinidade deste elemento com o O e não com o Pd.

Como o Ti e Cr impactam no desempenho à oxidação dos revestimentos, é importante identificar a influência da Pt na difusão desses elementos para a camada de intermetálicos e comparar com resultados obtidos sobre a influência do Pd. A partir dos perfis de composição química de revestimentos aluminizados sem modificação e modificados com Pt (APÊNDICE C) e da composição química média, identifica-se que a concentração de Cr nos revestimentos modificados com Pt (entre 4,2 a 1,9 % at.) é menor quando comparada ao revestimento aluminizado sem modificação (6,9 % at.). De fato, esse comportamento é confirmado a partir das menores concentrações de Cr na IDZ dos revestimentos modificados com Pt, característica que indica que a Pt reduz a difusão de Cr para o revestimento (APÊNDICE C). Em contraste Zhang et al. (2001) identificaram concentrações de Cr e Co muito parecidas em ambos os revestimentos (sem modificação e modificado com Pt).

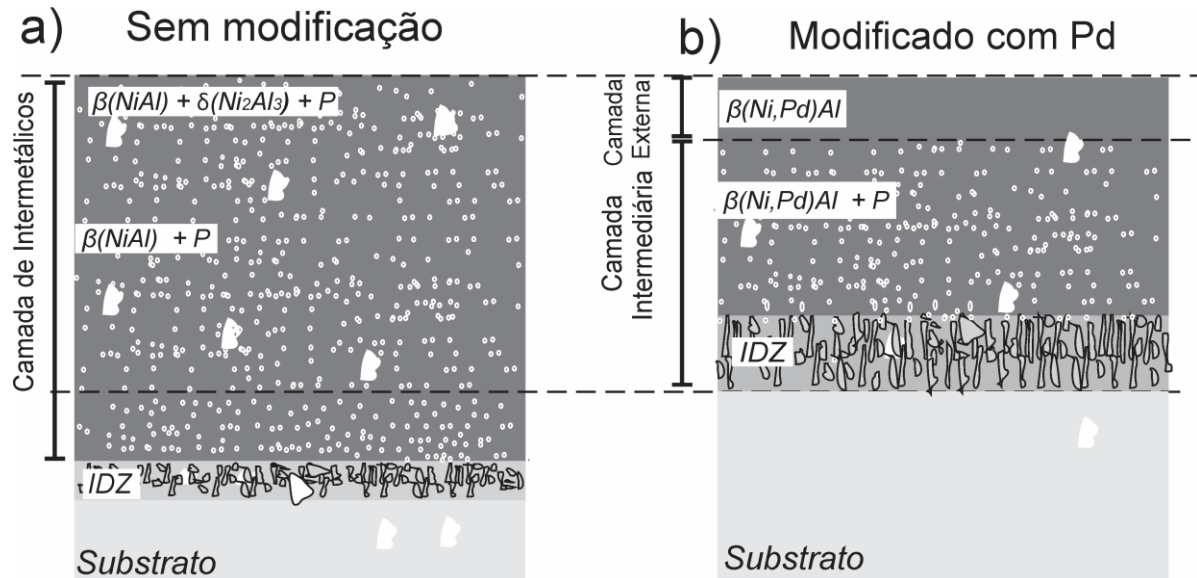
No caso do Ti os resultados de composição química média⁹ evidenciam que a Pt tem pouca influência na difusão deste elemento para a camada de intermetálicos. Este resultado é corroborado a partir dos trabalhos de Vialas e Monceau (2006) que avaliaram a influência da composição do substrato na estrutura da camada e desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados modificados com Pt. Estes autores identificaram fases ricas em Ti na superfície dos revestimentos aluminizados modificados com Pt. Portanto, em oposição à influência do Pd, há evidências de que a Pt tem pouco impacto na difusão do Ti para a camada de intermetálicos, mas reduz a difusão de Cr assim como o Pd. Esses resultados também foram inseridos na tabela comparativa entre a influência do Pd e Pt nos revestimentos aluminizados (TABELA 12).

Como o principal objetivo deste trabalho é investigar a influência do Pd no revestimento aluminizado, a FIGURA 33 e a TABELA 13 compilam os resultados identificados quando o revestimento aluminizado é modificado com Pd. Na FIGURA 33 uma representação esquemática compara as diferenças entre o revestimento modificado com Pd e o revestimento sem modificação. Em resumo, o aumento da concentração de Pd no revestimento causou: redução na espessura da camada de intermetálicos; aumento na espessura da região de interdifusão e formação da camada externa livre de precipitados. A TABELA 13 compila a

⁹ A composição média de Ti no revestimento sem modificação foi de 1,1 % (at.). Em revestimentos aluminizados modificados com Pt ficou entre 1,6 e 0,5 % (at.).

alteração no revestimento, quando da modificação com Pd, juntamente com o mecanismo proposto como responsável pelo comportamento.

FIGURA 33 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DIFERENÇAS NA MICROESTRUTURA DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS: a) SEM MODIFICAÇÃO; b) MODIFICADO COM Pd



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: P – Precipitados.

TABELA 13 – ALTERAÇÃO MICROESTRUTURAL CAUSADA DEVIDO À MODIFICAÇÃO DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO COM Pd E MECANISMO PROPOSTO

Alteração microestrutural do revestimento modificado com Pd	Mecanismo proposto
Redução na espessura da camada de intermetálicos	Redução da força motriz para difusão do Al
Aumento na espessura da IDZ	Aumento da difusão externa de Ni do substrato para a camada de intermetálicos
Ausência de precipitados de Cr e Ti na camada externa	Redução na difusão de Cr e Ti para a camada externa

FONTE: O autor (2018).

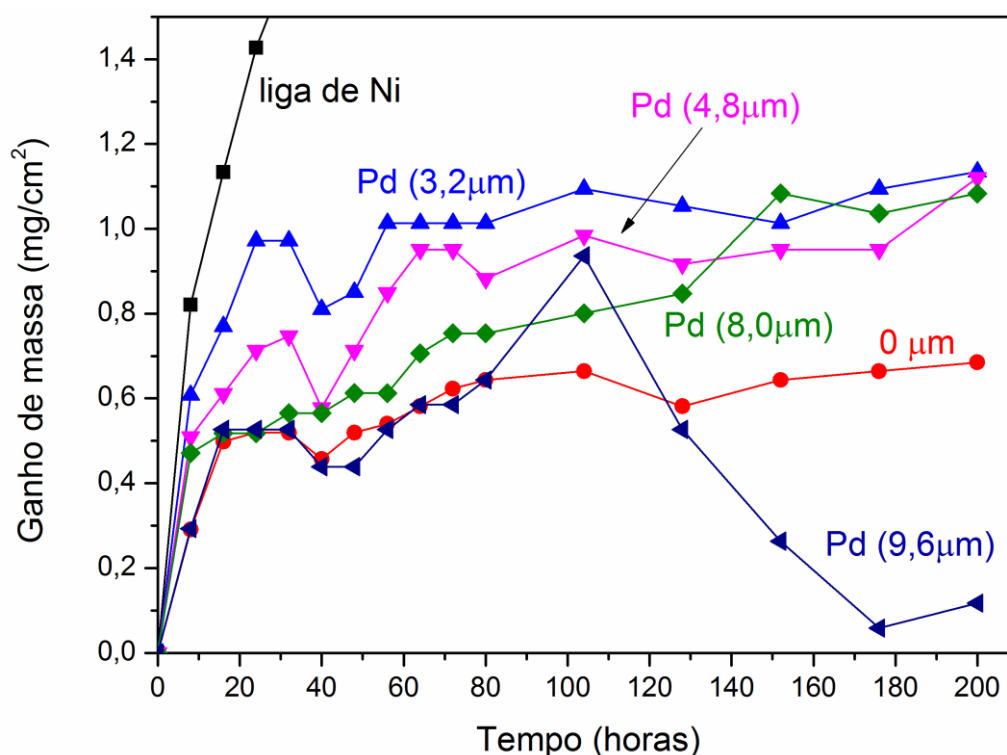
5.3 RESULTADOS: REVESTIMENTOS APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C

Os resultados de cinética de oxidação isotérmica a 1000 °C, para os revestimentos aluminizados sem modificação e modificados com Pd, estão compilados na FIGURA 34. Com o intuito de verificar a eficácia dos procedimentos de difusão de Al no desempenho à oxidação da liga de Ni, a oxidação foi realizada também para a liga de Ni (substrato), para a qual a curva de oxidação não é apresentada por completa, devido ao elevado ganho de massa (acima de 2,9 mg/cm²) durante o ciclo total de oxidação (t= 200 h).

Todos os revestimentos apresentaram um estágio inicial com alto ganho de massa, quando óxidos transientes são formados, seguido de um estágio com reduzido ganho de massa, associado à formação do filme de α -Al₂O₃ que reduz a difusão de O para o revestimento (PRESCOTT; GRAHAM, 1992), impedindo a formação de outros óxidos com altas taxas de crescimento. Comparando o comportamento à oxidação dos diferentes revestimentos, identifica-se maiores ganhos de massa para os revestimentos modificados com Pd quando comparado ao revestimento sem modificação, comportamento associado ao Pd acelerar a cinética de oxidação do revestimento. Esse resultado mostra que o Pd tem influência direta nas características do filme óxido formado na superfície do revestimento.

Além da cinética de oxidação mais acelerada, os revestimentos modificados com Pd apresentaram perdas de massa após a formação do filme óxido (como em t = 40 h). Esse comportamento pode ser associado ao deslocamento do filme óxido em regiões específicas na superfície desses revestimentos, identificadas visualmente durante as medidas de massa. Após 100 h de oxidação, identificou-se grande deslocamento do filme óxido formado na superfície do revestimento modificado com a maior concentração de Pd (Pd (9,6 μ m)), comportamento identificado pela acentuada perda de massa para este revestimento (FIGURA 34).

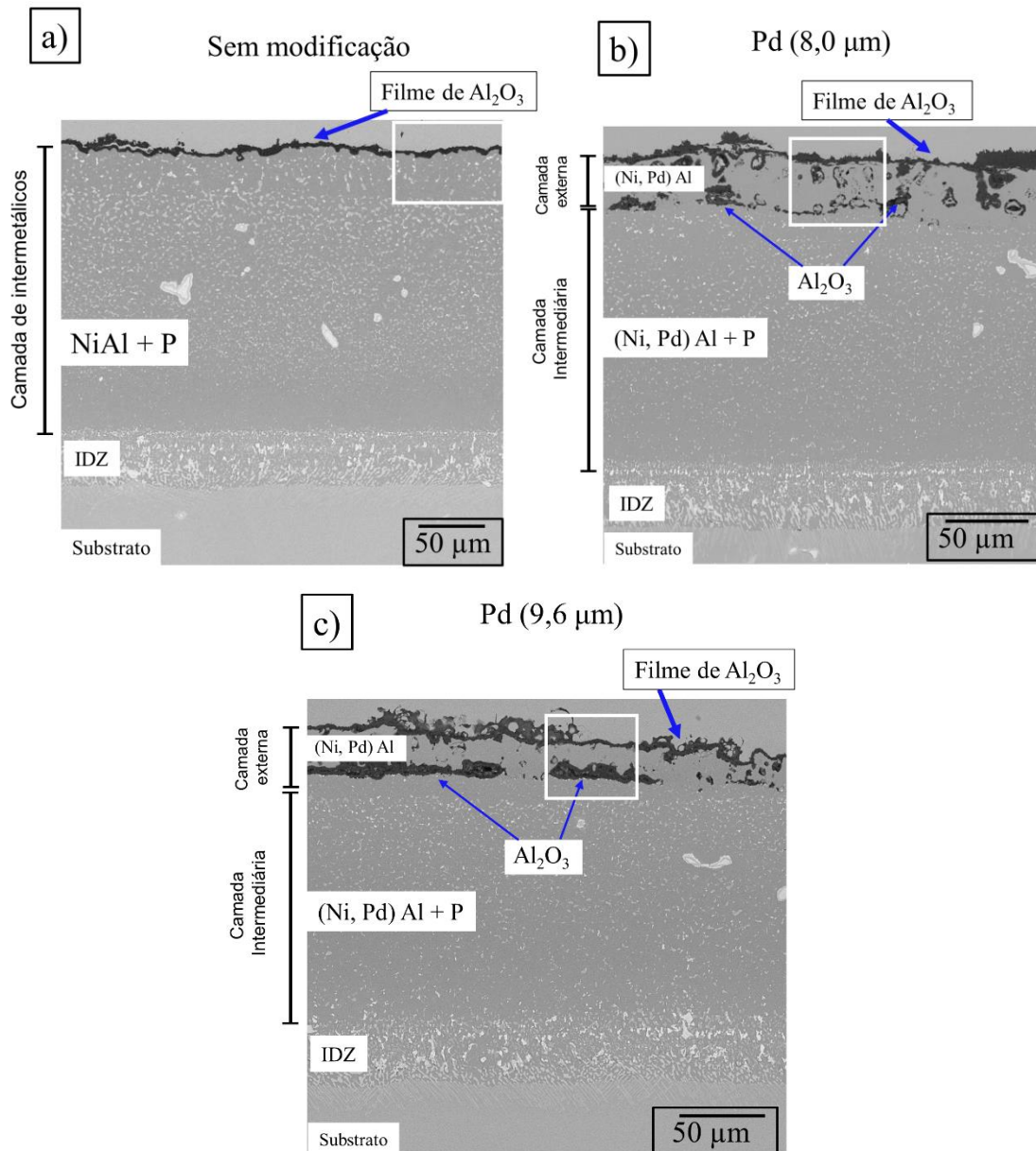
FIGURA 34 – CURVAS DE CINÉTICA DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C PARA OS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS SEM MODIFICAÇÃO (0 μm), MODIFICADOS COM Pd E SUPERLIGA DE Ni



FONTE: O autor (2018).

Para avaliar as características dos filmes óxidos formados na superfície, que determinam os diferentes comportamentos à oxidação, técnicas de DRX, MEV (modo SE e BSE), EDS e espectroscopia Raman foram utilizadas. As imagens obtidas em MEV (modo BSE) da seção transversal dos revestimentos aluminizados sem modificação (0 μm) e modificados com camada de Pd com 8,0 e 9,6 μm , após oxidação, estão compiladas na FIGURA 35. Todos os revestimentos apresentaram formação de filmes de Al_2O_3 em sua superfície. Para os revestimentos modificados com Pd, além deste filme, oxidação interna (Al_2O_3) foi identificada. As regiões escolhidas para ampliações na interface $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ estão destacadas em branco e apresentadas na FIGURA 36. É possível observar que em revestimentos modificados com Pd o filme óxido é descontínuo e apresenta maior concentração de defeitos e vazios na interface $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ quando comparado ao revestimento aluminizado sem modificação.

FIGURA 35 – IMAGENS OBTIDAS EM MEV (MODO BSE) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS SEM MODIFICAÇÃO (a) E MODIFICADOS COM CAMADA DE Pd COM 8,0 μm (b) E 9,6 μm (c), APÓS A OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 $^{\circ}\text{C}$ POR 200 h

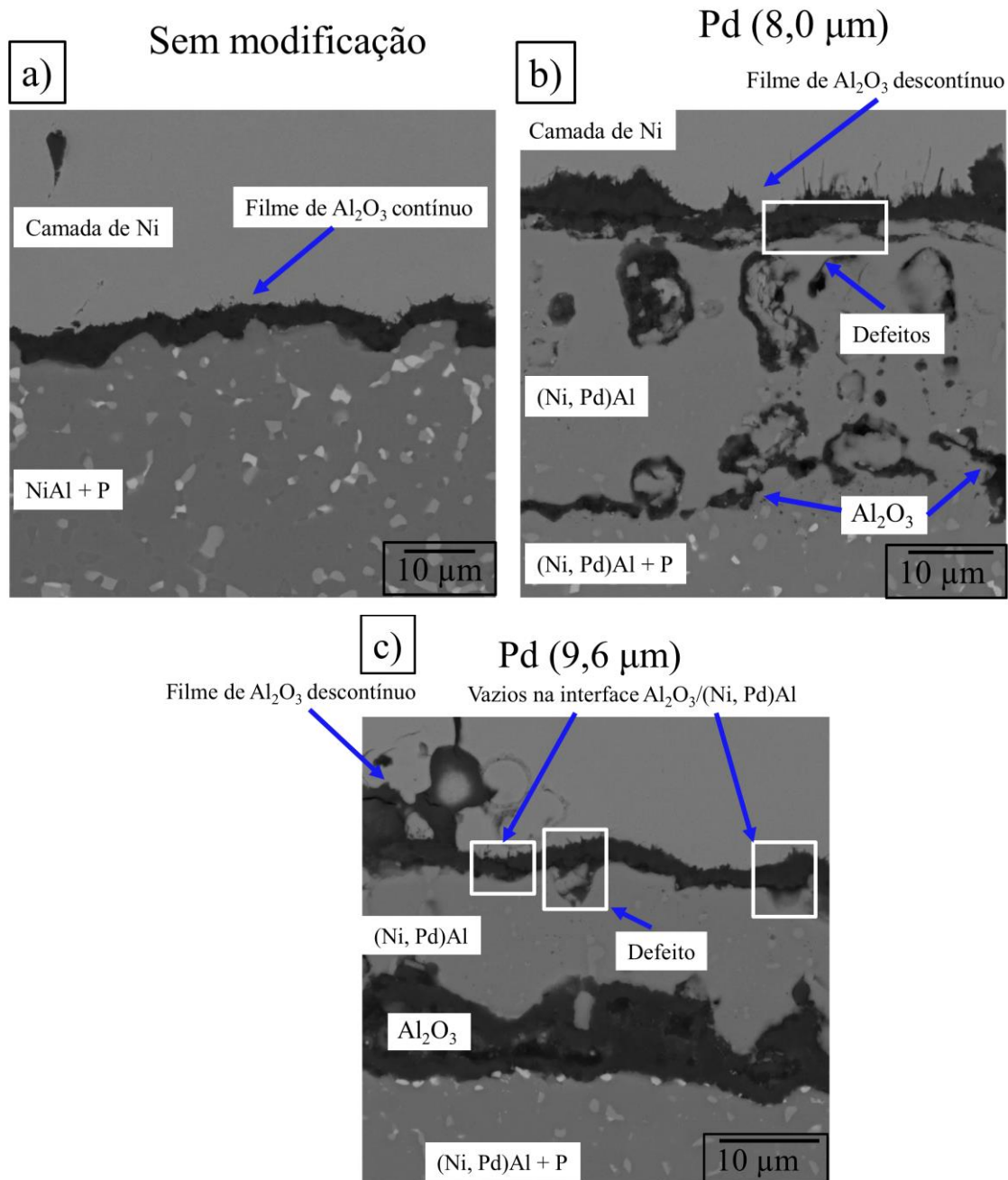


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: IDZ – Região de interdifusão.

P – Precipitados.

FIGURA 36 – AMPLIAÇÕES NA INTERFACE $\beta(\text{Ni, Al})/\text{Al}_2\text{O}_3$ OU $\beta(\text{Ni, Pd})\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IDENTIFICADAS NA FIGURA 35) PARA OS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS: SEM MODIFICAÇÃO (a) E MODIFICADOS COM CAMADAS DE: (b) 8,0 μm E (c) 9,6 μm DE Pd, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h



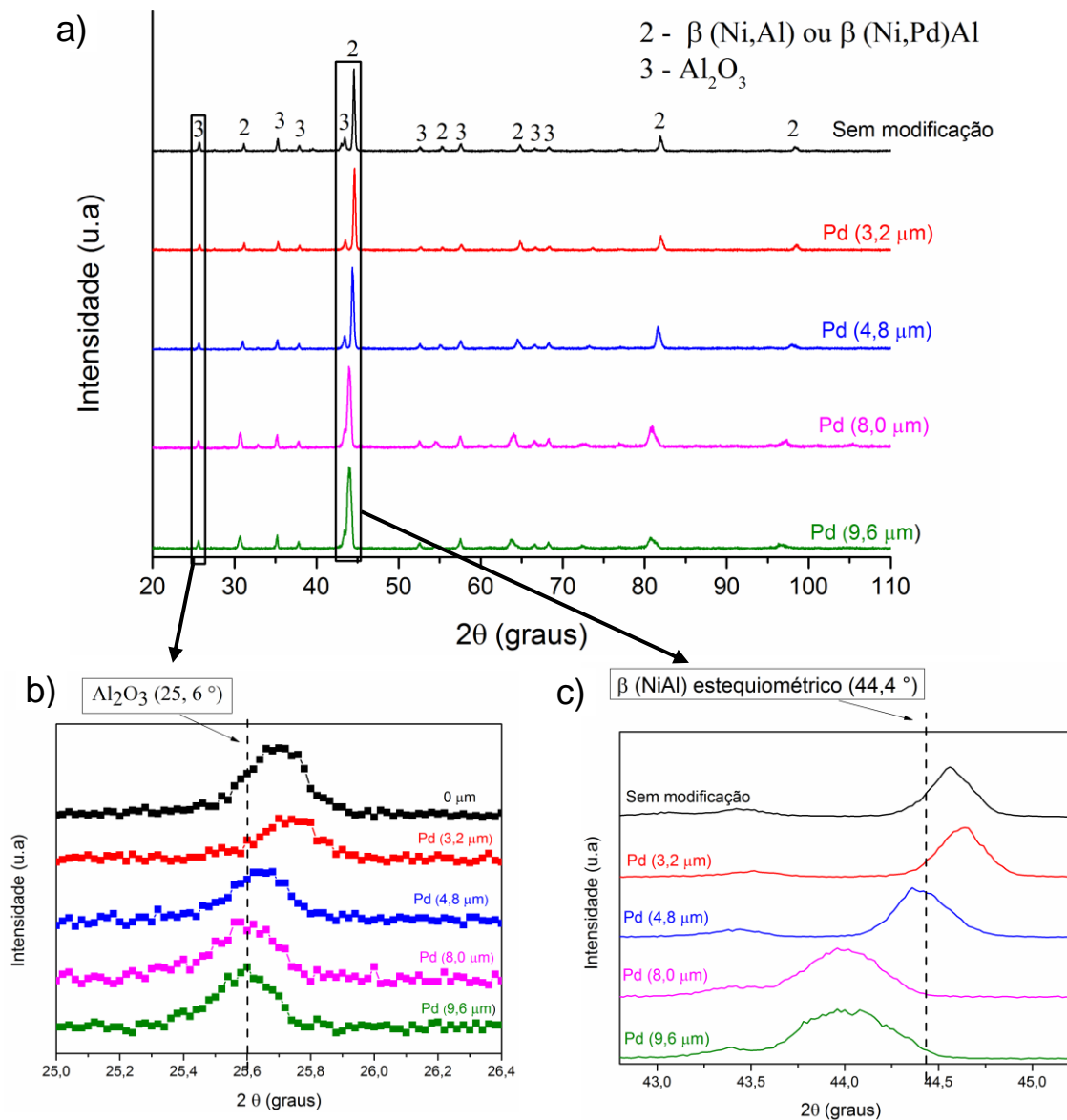
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: P – Precipitados.

Os resultados de DRX (FIGURA 37.a) confirmam a formação da Al_2O_3 na superfície de todos os revestimentos após a oxidação isotérmica, juntamente com a matriz intermetálica $\beta(\text{NiAl})$ ou $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$. Nos resultados está destacado o alargamento dos picos da Al_2O_3 (FIGURA 37.b) e do intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ (FIGURA 37.c) com a variação da concentração de Pd no revestimento. As

linhas pontilhadas mostram a posição do pico para: a Al_2O_3 livre de estado de tensões e/ou impurezas ($25,6^\circ$) e o intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ estequiométrico ($44,4^\circ$).

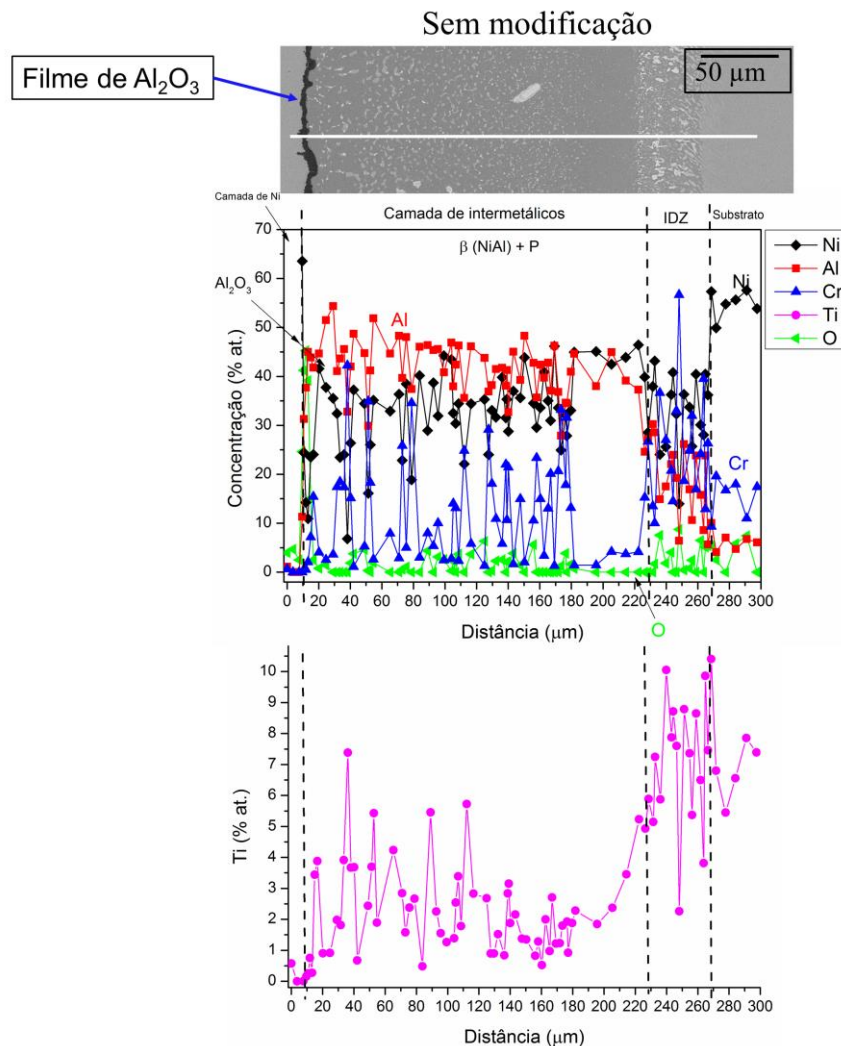
FIGURA 37 – a) RESULTADO DE DRX DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000°C POR 200 h; b E c) AMPLIAÇÕES MOSTRANDO O ALARGAMENTO DOS PICOS DA $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ E $\beta(\text{NiAl})$ COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Pd, RESPECTIVAMENTE



FONTE: O autor (2018).

Os perfis de composição química da FIGURA 38, FIGURA 39 e FIGURA 40 mostram a distribuição dos elementos nos revestimentos aluminizados sem modificação e modificados com camadas de Pd com 8,0 e 9,6 μm , após oxidação a 1000 °C por 200 h. Apenas os elementos em maior concentração na camada estão apresentados (Ni, Al, Cr, Ti, Pd), além do O.

FIGURA 38 – PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO SEM MODIFICAÇÃO, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h

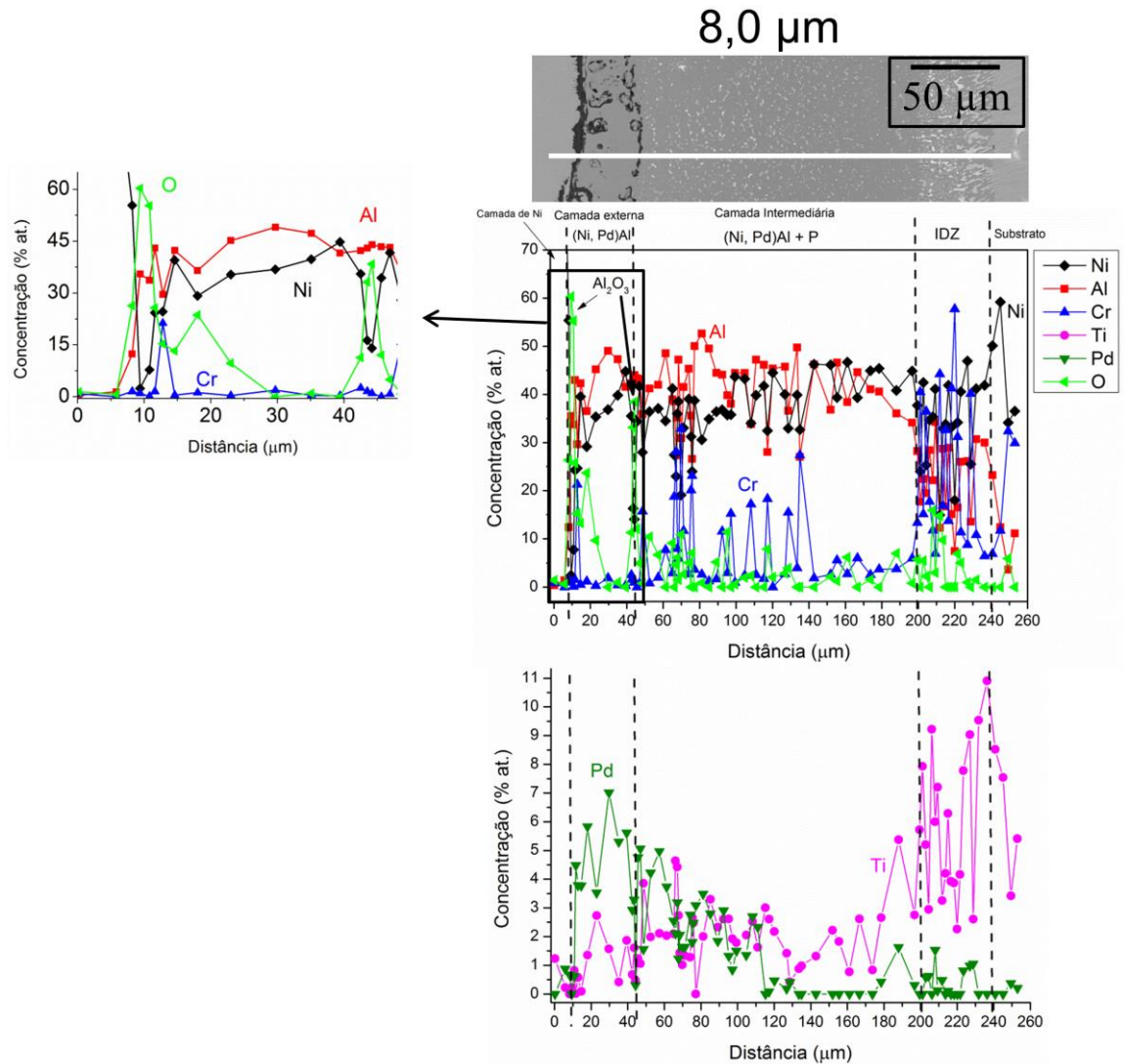


FONTE: O autor (2018).

Os perfis de composição estão de acordo com os resultados de DRX na superfície (formação de Al_2O_3 , $\beta(\text{Ni,Al})$ ou $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$), e indicam uma redução gradual na concentração de Al quando comparado aos revestimentos após o processamento (FIGURA 27 a FIGURA 31). Esse comportamento é resultado da difusão preferencial de Ni do substrato para o revestimento e perdas de Al para formação do filme óxido. É importante destacar as reduzidas concentrações de Cr e

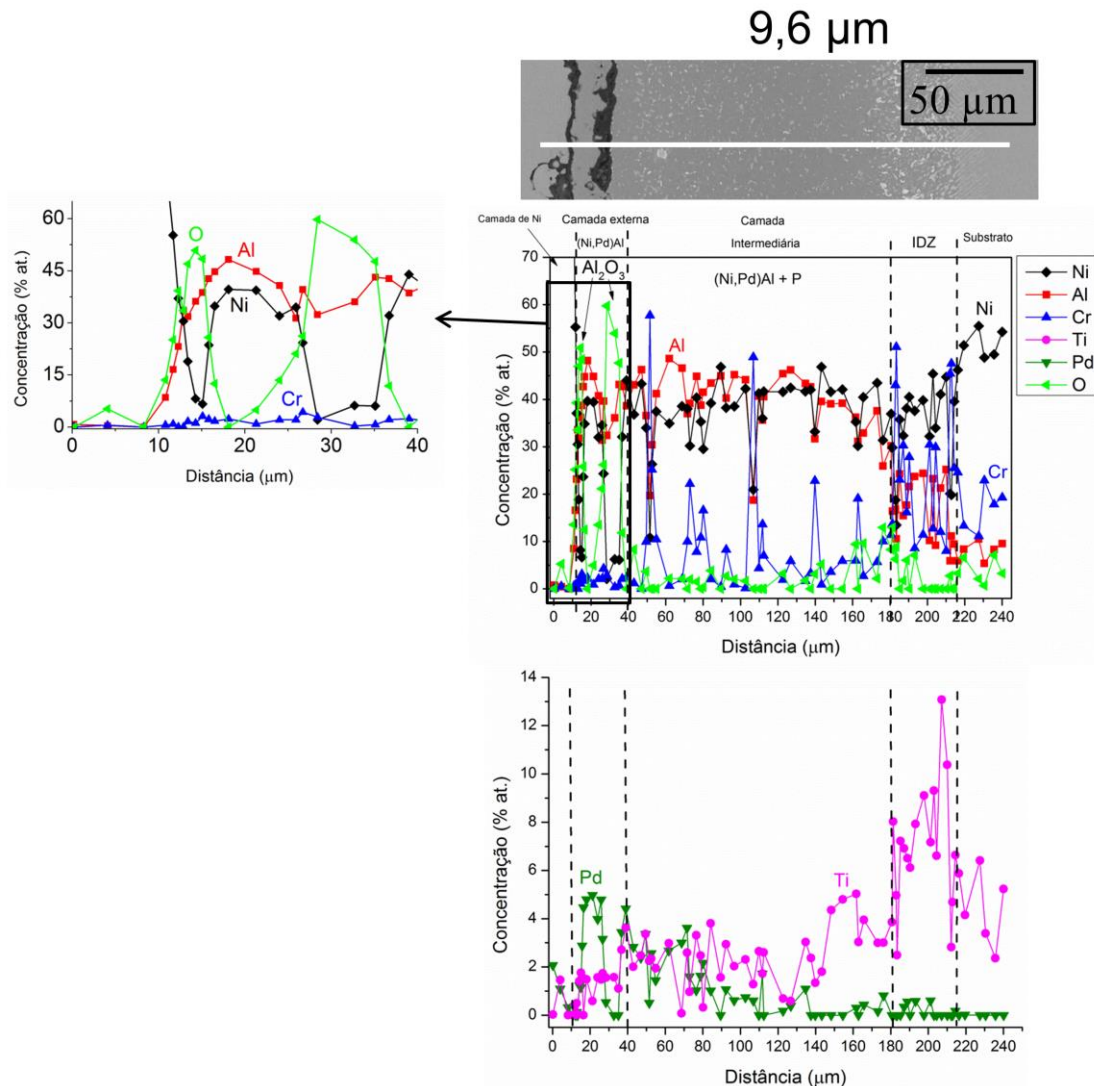
Ti na camada externa livre de precipitados em revestimentos modificados com Pd (FIGURA 39 e FIGURA 40), quando comparado ao revestimento sem modificação (FIGURA 38). Esses elementos influenciam diretamente nas características do filme de Al_2O_3 formado na superfície do revestimento.

FIGURA 39 – PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO REVESTIMENTO MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 8,0 μm , APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h



FONTE: O autor (2018).

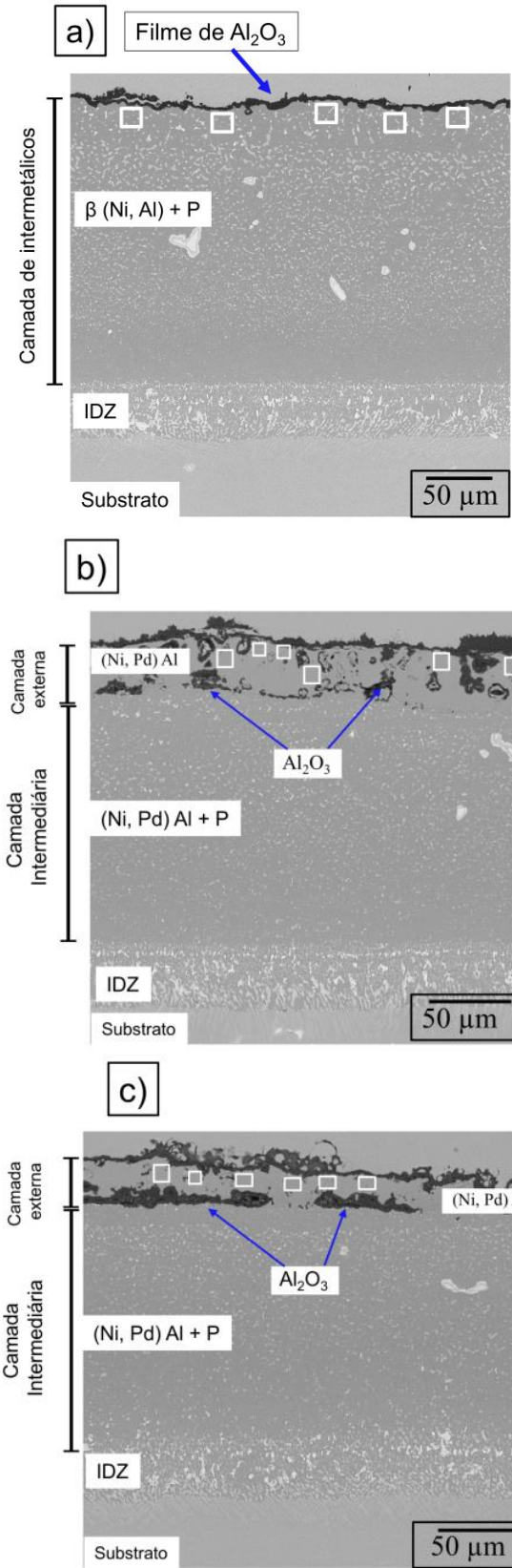
FIGURA 40 – PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO REVESTIMENTO MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 9,6 μm , APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 $^{\circ}\text{C}$ POR 200 h



FONTE: O autor (2018).

Na FIGURA 41 estão compilados os resultados de composição química média, obtidos por EDS em áreas específicas (identificadas nas imagens), da camada externa dos revestimentos após oxidação isotérmica. Reduzidas concentrações de Cr, Ti, Co e elementos refratários (W + Ta + Mo) são identificadas na camada externa dos revestimentos modificados com Pd (FIGURA 41.b e FIGURA 41.c), quando comparado ao revestimento sem modificação (FIGURA 41.a).

FIGURA 41 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA, OBTIDA POR EDS, EM REGIÕES ESPECÍFICAS DA CAMADA EXTERNA DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h: a) SEM MODIFICAÇÃO; b) Pd (8,0 µm); c) Pd (9,6 µm)



Sem modificação	
Elemento Químico	Concentração (% at.)
Al	49,0
Ni	37,0
Cr	4,8
Ti	2,2
Co	5,3
O	0,5
W + Ta + Mo	1,2

Pd (8,0 µm)	
Elemento Químico	Concentração (% at.)
Al	48,8
Ni	36,8
Pd	5,3
Cr	2,3
Ti	1,2
Co	1,9
O	3,3
W + Ta + Mo	0,4

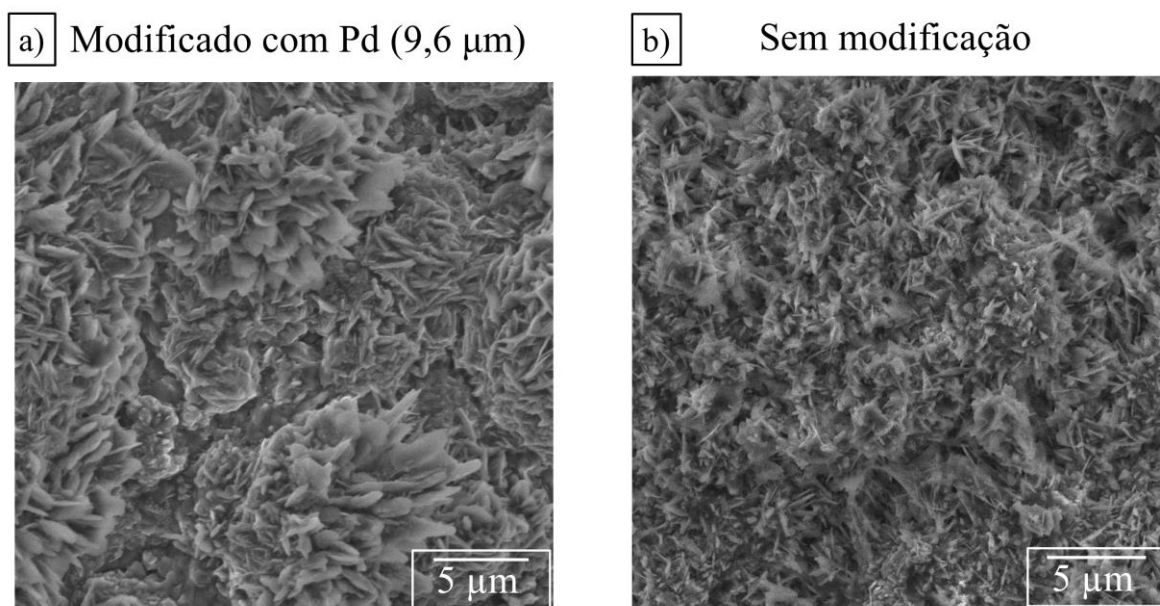
Pd (9,6 µm)	
Elemento Químico	Concentração (% at.)
Al	48,1
Ni	35,9
Pd	6,1
Cr	3,0
Ti	1,3
Co	1,7
O	3,5
W + Ta + Mo	0,4

FONTE: O autor (2018).

NOTA: Os resultados foram obtidos a partir da média nas regiões identificadas nas imagens.

A morfologia do filme óxido de Al_2O_3 , formado na superfície dos revestimentos aluminizados sem modificação e modificado com a camada de Pd com 9,6 μm , está apresentada na FIGURA 42. Para o revestimento aluminizado modificado com Pd morfologia em forma de placas ou agulhas, conhecidas na literatura como *whiskers* ou *needlelike morphology*, é predominante na superfície. No revestimento aluminizado sem modificação identifica-se filme óxido com menor rugosidade e reduzida quantidade de placas e agulhas, indício de que a morfologia predominante nesta superfície é a *plateletlike morphology* (TOLPYGO; CLARKE, 2000).

FIGURA 42 – MORFOLOGIA DOS ÓXIDOS FORMADOS NA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS, OBTIDAS EM MEV (MODO SE), APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h: a) MODIFICADO COM Pd (9,6 μm); b) SEM MODIFICAÇÃO

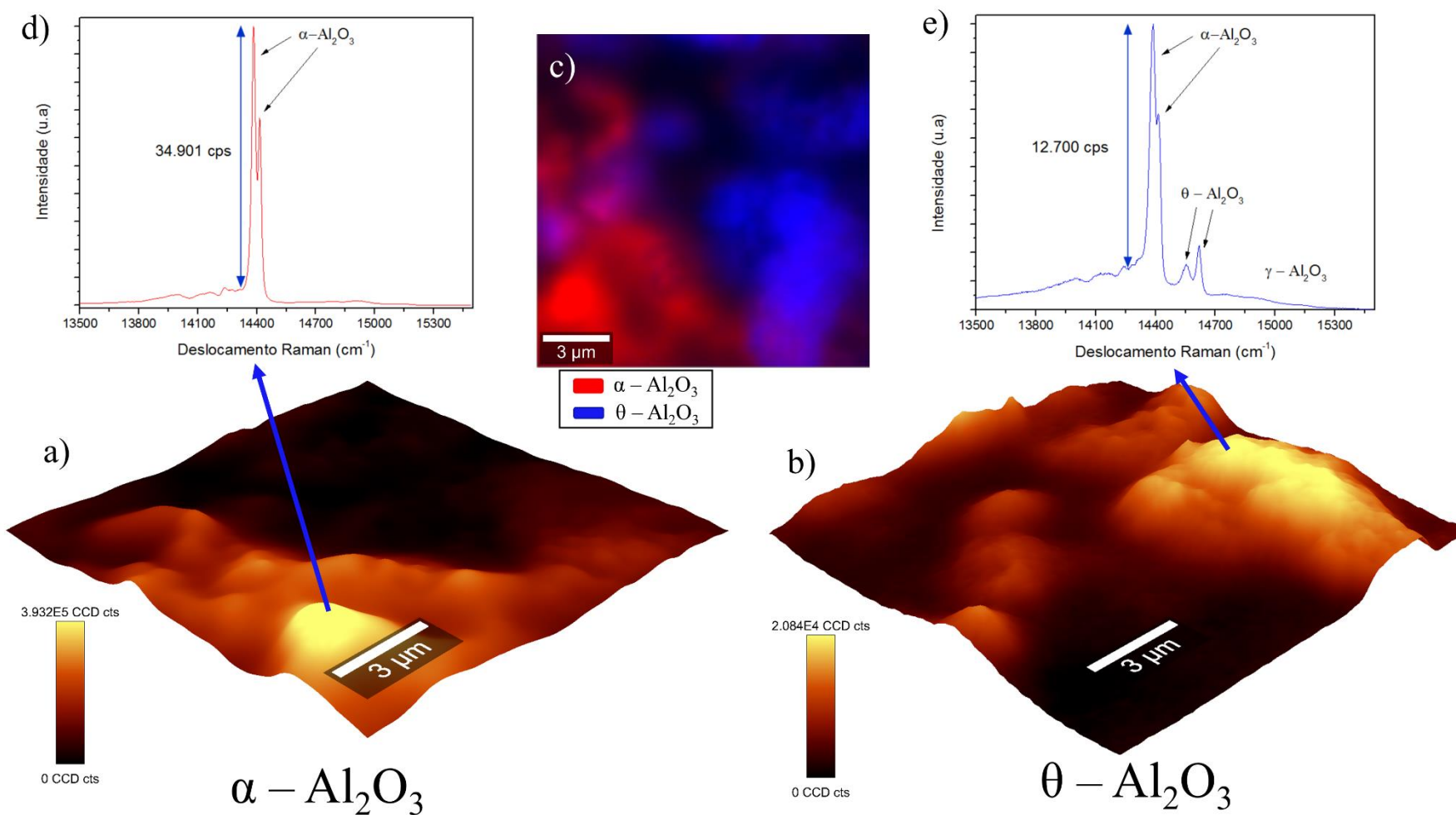


FONTE: O autor (2018).

Para investigar possíveis alterações na taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, devido à modificação dos revestimentos com Pd, mapeamento por microscopia confocal Raman foi utilizado. Os resultados estão compilados na FIGURA 43 e FIGURA 44 para o revestimento aluminizado modificado com a camada de Pd com 9,6 μm e aluminizado sem modificação, respectivamente. A partir das análises, é possível identificar maior fração e bandas mais intensas de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ na superfície do revestimento modificado com Pd, quando comparado ao revestimento sem modificação. Para mais detalhes sobre a identificação das formas polimórficas da Al_2O_3 por técnicas de fotoluminescência consulte o APÊNDICE D. No APÊNDICE E

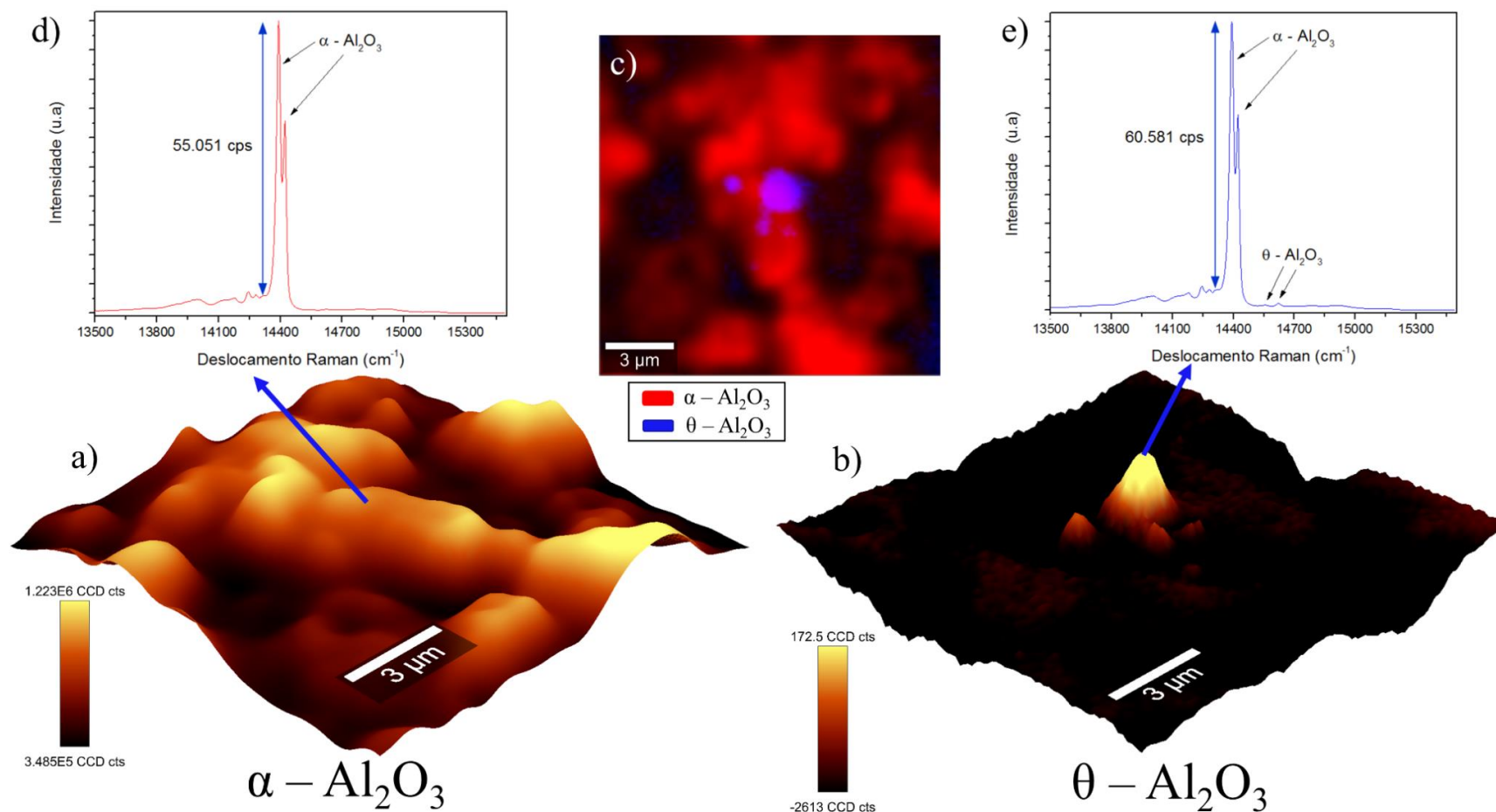
estão compilados mapas Raman obtidos em outras regiões da superfície dos revestimentos aluminizados sem modificação (FIGURA 54) e modificado com Pd (FIGURA 55), após a oxidação isotérmica a 1000 °C.

FIGURA 43 – MAPEAMENTO CONFOCAL RAMAN NA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 9,6 μm , APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 $^{\circ}\text{C}$ POR 200 h: a) MAPEAMENTO NA FAIXA DE ESPECTRAL DE 14.308 A 14.472 cm^{-1} ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); b) MAPEAMENTO NA FAIXA ESPECTRAL DE 14.506 A 14.663 cm^{-1} ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$); c) MAPEAMENTO CONJUNTO MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DAS FORMAS POLIMÓRFICAS DA Al_2O_3 ; d E e) ESPECTROS EM REGIÕES ESPECÍFICAS DA SUPERFÍCIE



FONTE: O autor (2018).

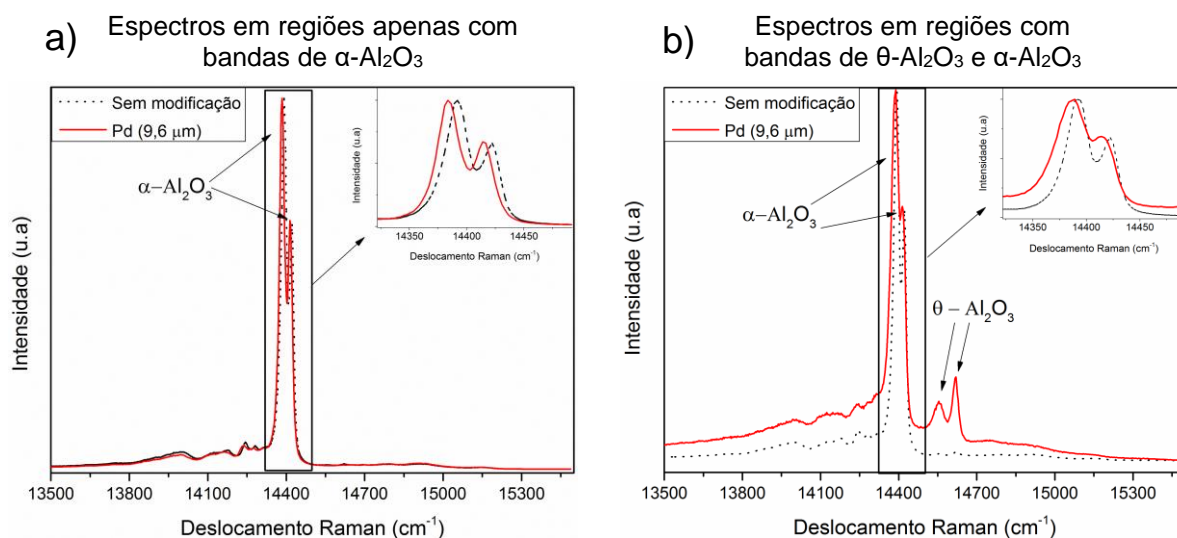
FIGURA 44 – MAPEAMENTO CONFOCAL RAMAN NA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO SEM MODIFICAÇÃO, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h: a) MAPEAMENTO NA FAIXA DE ESPECTRAL DE 14.308 A 14.472 cm^{-1} ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); b) MAPEAMENTO NA FAIXA ESPECTRAL DE 14.506 A 14.663 cm^{-1} ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$); c) MAPEAMENTO CONJUNTO MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DAS FORMAS POLIMÓRFICAS DA Al_2O_3 ; d e e) ESPECTROS EM REGIÕES ESPECÍFICAS DA SUPERFÍCIE



FONTE: O autor (2018).

A comparação dos espectros Raman nos revestimentos aluminizados sem modificação e modificados com Pd é apresentada na FIGURA 45. Na FIGURA 45.a estão comparados os espectros nas regiões onde identificou-se apenas bandas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em ambas as superfícies (espectros da FIGURA 43.d e FIGURA 44.d). Já na FIGURA 45.b estão comparados os espectros das regiões onde identificou-se bandas de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no revestimento sem modificação (FIGURA 44.e) e modificado com Pd (FIGURA 43.e).

FIGURA 45 – COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN OBTIDOS NA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS SEM MODIFICAÇÃO E MODIFICADO COM Pd (Pd 9,6 μm), APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C POR 200 h: a) REGIÕES SOMENTE COM BANDAS DE $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) REGIÕES COM BANDAS DE $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ E $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



FONTE: O autor (2018).

Na FIGURA 45.a, identifica-se que as bandas da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ do revestimento modificado com Pd estão deslocadas para menores números de onda quando comparado ao revestimento sem modificação. Esse deslocamento é resultado do aumento do estado de tensão compressiva no filme óxido (APÊNDICE D), conforme destaca Tolpygo e Clarke (2000) em trabalho sobre a caracterização das formas polimórficas $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por espectroscopia de fotoluminescência. A comparação dos espectros na FIGURA 45.b mostra que a banda de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ do revestimento modificado com Pd (curva em vermelho) possui intensidade relativa muito maior do que aquela obtida no revestimento sem modificação (curva em preto). Neste espectro, as bandas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ do revestimento modificado com Pd são menos definidas, quando comparadas ao revestimento sem modificação.

(ampliação na FIGURA 45.b), característica que indica reduzida pureza da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formada na superfície do revestimento modificado com Pd.

5.4 DISCUSSÃO DE RESULTADOS: REVESTIMENTOS APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C

O impacto da técnica de aluminização na formação do filme contínuo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o qual responde pela reduzida cinética de oxidação dos revestimentos, pode ser identificado quando se compara o comportamento à oxidação da superliga de Ni com o de revestimentos aluminizados, durante todo o estágio de oxidação (200 h) (FIGURA 34). Identifica-se elevado ganho de massa para a superliga de Ni (acima de $2,9 \text{ mg/cm}^2$) quando comparado aos revestimentos aluminizados (abaixo de $1,2 \text{ mg/cm}^2$). Esse comportamento é associado à formação de óxidos porosos que apresentam elevadas taxas de crescimento a altas temperaturas, tais como TiO_2 , NiO e Cr_2O_3 (WALLWORK; HED, 1971) na superfície da liga de Ni.

A comparação das curvas de cinética de oxidação dos revestimentos aluminizados (FIGURA 34), mostra que a modificação do revestimento com Pd acelera a cinética de oxidação do revestimento. Esse resultado está de acordo com o reportado por He et al. (2000). Contudo, a caracterização dos revestimentos após a oxidação isotérmica, realizada por estes autores, vai no sentido contrário ao comportamento identificado nas curvas de oxidação (FIGURA 14 e FIGURA 15), visto que reduzida degradação da camada de intermetálicos foi identificada para os revestimentos modificados com Pd, quando comparado ao revestimento sem modificação.

O comportamento à oxidação dos revestimentos modificados com Pd é oposto ao identificado para os revestimentos modificados com elevadas concentrações de Pt (APÊNDICE C), que mostraram melhoria do desempenho à oxidação, frente ao revestimento aluminizado sem modificação¹⁰. Esse comportamento oposto e a discrepância identificada nos resultados de He e coautores indicam a necessidade de uma avaliação mais detalhada a respeito da

¹⁰ Vale destacar que os revestimentos modificados com Pt foram processados utilizando o modo de processamento *out-of-pack diffusion* (veja FIGURA 3), que impacta em menores espessuras de camada aluminizada. Isso influencia diretamente no comportamento à oxidação dos revestimentos.

influência do Pd nas características do filme de Al_2O_3 formado na superfície dos revestimentos aluminizados.

Além da cinética de oxidação acelerada, outro comportamento que compromete o desempenho à oxidação dos revestimentos modificados com Pd, são perdas de massa identificadas durante a evolução do processo de oxidação (FIGURA 34). Essas são associadas com deslocamento do filme óxido, ocasionado pela reduzida estabilidade e aderência do óxido formado na superfície dos revestimentos. Essas variações no ganho de massa são mais frequentes para os revestimentos com maiores concentrações de Pd. Esse comportamento se confirma pela acentuada perda de massa medida para o revestimento modificado com a maior concentração de Pd (Pd 9,6 μm), que ocorreu após 100 h de oxidação a 1000 °C.

Detalhamento desse comportamento é obtido avaliando a interface $\beta(\text{NiAl})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (FIGURA 35 e FIGURA 36). Para o revestimento aluminizado sem modificação, identifica-se filme óxido contínuo na superfície (FIGURA 35.a) com reduzida concentração de vazios e defeitos na interface $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (FIGURA 36.a), características que respondem pela cinética de oxidação lenta e reduzido deslocamento do filme óxido. Para os revestimentos modificados com Pd, o filme óxido é descontínuo e irregular (FIGURA 35.b e FIGURA 35.c), além de apresentar maior quantidade de vazios e defeitos na interface $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (FIGURA 36.b e FIGURA 36.c), facilitando o deslocamento do filme óxido. A literatura pouco discute a influência do Pd e mecanismos associados à formação de vazios na interface revestimento/filme óxido de revestimentos aluminizados. Oquab e Monceau (2001) identificaram alta formação de cavidades na interface $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nos estágios iniciais do processo de oxidação a altas temperaturas (900 °C por 6 h). Contudo, esses autores não realizaram comparação com revestimentos aluminizados sem modificação, dificultando conclusões a respeito da influência do Pd na formação de cavidades interfaciais.

Quando se compara a influência do Pd com a da Pt na formação de vazios na interface identifica-se resultados opostos. Em contraste com o Pd, a Pt reduz a quantidade de vazios e defeitos na interface $\beta(\text{Ni,Pt})\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de revestimentos aluminizados expostos a altas temperaturas (APÊNDICE C). Os mecanismos associados com este comportamento serão discutidos com detalhe no decorrer desta subseção e comparados aos mecanismos associados ao efeito do Pd.

Outra característica, evidente nos revestimentos modificados com Pd, é a formação de partículas de óxidos de Al no interior do revestimento (oxidação interna)¹¹. Com o aumento da concentração de Pd, identifica-se aumento do volume das partículas de Al₂O₃ (FIGURA 35 e FIGURA 36). Esse comportamento indica que o caráter protetor do filme de Al₂O₃, formado na superfície dos revestimentos modificados com Pd, não tem o mesmo efeito daquele formado na superfície do revestimento sem modificação, permitindo difusão de O para o interior do revestimento e conseqüentemente oxidação interna.

Detalhes do impacto do Pd nos filmes óxidos formados na superfície são obtidos analisando os resultados de DRX, MEV e espectroscopia Raman das superfícies oxidadas. Os resultados de DRX (FIGURA 37), após exposição em atmosfera oxidante a 1000 °C, indicam mesma matriz (β (NiAl)) e filme óxido (α -Al₂O₃) na superfície de todos os revestimentos (modificados com Pd e sem modificação), com alargamento dos picos para a matriz intermetálica (FIGURA 37.c) e filme óxido (FIGURA 37.b). O alargamento dos picos do intermetálico β (NiAl) para menores ângulos, com o aumento da concentração de Pd, é resultado de deformações na rede cristalina do β (NiAl) causada pela substituição dos átomos de Ni por átomos de Pd. Esse comportamento também é identificado em revestimentos aluminizados modificados com Pt (APÊNDICE C). O pequeno alargamento dos picos da Al₂O₃ para maiores ângulos, com a redução da concentração de Pd, apresenta alguma evidência de que o filme de Al₂O₃ formado em revestimentos com menores concentrações de Pd está sob maior estado de tensões trativas.

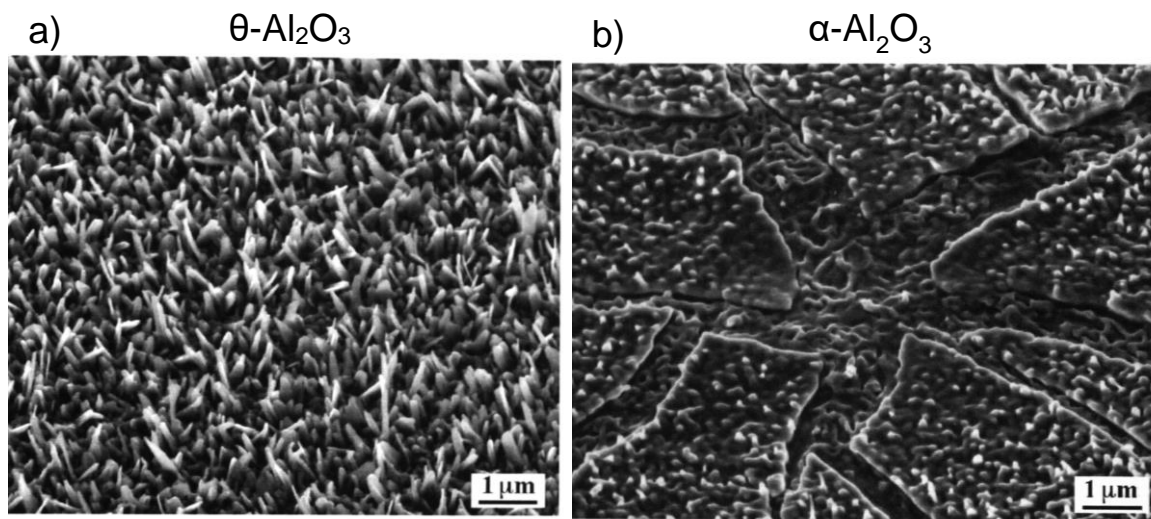
Diferentes morfologias são identificadas nos filmes óxidos formados na superfície dos revestimentos aluminizados sem modificação e modificados com Pd (FIGURA 42). Estas diferentes morfologias indicam que os óxidos, possuem características distintas quando da exposição a elevadas temperaturas.

Rybicki e Smialek (1989) investigaram e sistematizaram resultados das transformações polimórficas da alumina em intermetálicos β (NiAl) expostos em temperaturas de 800 a 1200 °C, por tempos de até 100 h. Para temperaturas de oxidação de 800 e 900 °C a morfologia da Al₂O₃ formada na superfície apresentou forma de agulhas ou placas, conhecida na literatura como *whiskers* ou *needlelike*

¹¹ Na oxidação interna o agente oxidante gasoso é adsorvido e difunde internamente na liga (ou revestimento), reagindo com os elementos metálicos e formando precipitados dispersos de partículas oxidas no interior da liga (ou revestimento) (YOUNG, 2008).

morphology, característica da forma metaestável θ - Al_2O_3 (FIGURA 46.a). Essa morfologia é correlata a identificada para o revestimento aluminizado modificado com Pd (FIGURA 42.a), ou seja, é um indício de que a forma metaestável θ - Al_2O_3 é predominante na superfície do filme óxido formado neste revestimento. Avaliação consistente com os resultados de espectroscopia Raman (FIGURA 43), em que identifica-se que a forma metaestável θ - Al_2O_3 (FIGURA 43.b, FIGURA 43.c e FIGURA 43.e) está presente em uma grande área na superfície deste revestimento. Para efeitos de comparação o mapeamento da forma estável da alumina, a α - Al_2O_3 , também está compilado (FIGURA 43.a, FIGURA 43.c e FIGURA 43.d). Para temperatura de oxidação de 1000 °C e tempo de 100 h, os resultados de Rybicki e Smialek (1989) mostram que α - Al_2O_3 é a forma polimórfica com total predominância na superfície de intermetálicos β (NiAl). Deste modo, com os parâmetros de oxidação utilizados no presente trabalho ($T = 1000$ °C e $t = 200$ h), α - Al_2O_3 deveria predominar na superfície dos revestimentos aluminizados. Contudo, a modificação do revestimento com Pd reduziu a taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 .

FIGURA 46 – MORFOLOGIA DE ÓXIDOS FORMADOS NA SUPERFÍCIE DE REVESTIMENTOS β (NiAl): a) EM FORMA DE AGULHAS (*NEEDLELIKE MORPHOLOGY*), CARACTERÍSTICA DA θ - Al_2O_3 ; b) FORMA DE PLAQUETAS (*PLATELETLIKE MORPHOLOGY*), CARACTERÍSTICA DA α - Al_2O_3



Morfologia em forma de agulhas ou placas
(*Whiskers* ou *needlelike morphology*)

Morfologia em forma de plaquetas
(*Plateletlike morphology*)

FONTE: Tolpygo e Clarke (2000).

Esse comportamento se corrobora pela característica do filme óxido formado na superfície do revestimento aluminizado sem modificação. Na FIGURA 46.b é

apresentada a morfologia da Al_2O_3 , identificada na literatura, após a oxidação do intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ acima de 1000°C . Identifica-se filme óxido com menor rugosidade (quando comparada a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), que cresce de forma radial, formando uma morfologia em forma de plaquetas, conhecida na literatura como *plateletlike morphology*, característica da forma estável da alumina, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Essa morfologia é correlata à do óxido identificado para o revestimento aluminizado sem modificação (FIGURA 42.b), o qual ainda preserva alguma característica de morfologia em forma de *whiskers*. Esse resultado é consistente com as análises de espectroscopia Raman em que identifica-se predominância da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (FIGURA 44.a, FIGURA 44.d e FIGURA 44.c), de modo que em apenas em uma pequena área da superfície são identificadas bandas de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (FIGURA 44.b, FIGURA 44.e e FIGURA 44.c). Este resultado está de acordo com o identificado por Rybicki e Smialek (1989) e Tolpygo e Clarke (2000). Como este revestimento foi oxidado na mesma temperatura e tempo daquele modificado com Pd, os resultados para o revestimento aluminizado sem modificação, permitem afirmar que no revestimento modificado com Pd houve redução na taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Análises de microscopia confocal Raman em outras regiões das superfícies oxidadas (sem modificação e modificada com Pd) estão compiladas no APÊNDICE E.

As transformações polimórficas da alumina, na superfície de revestimentos aluminizados sem modificação e modificados com Pd, expostos em atmosfera oxidante em temperatura de 900 a 1100°C , também foram investigadas por Li et al. (2003). Seus resultados mostraram que a modificação do revestimento com Pd acelera a transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultado contrário ao identificado no presente trabalho. Contudo, os trabalhos de Li e coautores apresentam inconsistências com os resultados da literatura em geral. Nas avaliações da morfologia do filme óxido formado na superfície do revestimento aluminizado sem modificação, oxidado a 1000°C , Li e coautores identificam predominância da forma metaestável $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, mesmo após 1000 h de oxidação. Entretanto, os resultados de Rybicki e Smialek (1989), Tolpygo e Clarke (2000) e do presente trabalho (FIGURA 42.b) indicam que após 100 h de oxidação a 1000°C , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ será a forma predominante na superfície do revestimento aluminizado sem modificação.

A comparação com a influência da Pt nas transformações polimórficas da Al_2O_3 pode ser avaliada a partir dos trabalhos de Cadoret et al. (2005) que investigaram os estágios iniciais (até 16 h) do processo de oxidação a 1100°C de

intermetálicos $\beta(\text{NiAl})$ e $\beta(\text{Ni,Pt})\text{Al}$. No estágio transiente da oxidação ($t < 1$ h), Cadoret e coautores identificaram que os revestimentos modificados com Pt apresentavam taxas de crescimento do filme óxido 2 vezes maior que os revestimentos sem modificação. Este comportamento foi associado ao impacto da Pt na redução da taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Quando o regime estacionário foi estabelecido ($t > 1$ h), maiores valores de k_p foram identificados para os revestimentos sem modificação, indicando que neste estágio o revestimento modificado com Pt apresentou maior taxa de formação do filme de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fase estável) na superfície. Isso mostra que o efeito da Pt em reduzir a cinética de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorre apenas no estágio inicial do processo de oxidação, diferentemente do Pd.

A avaliação dos espectros Raman em ambas as superfícies oxidadas (FIGURA 45), contribuí no entendimento do efeito do Pd nas características da Al_2O_3 . Na FIGURA 45.a a comparação entre os espectros Raman mostra que no revestimento modificado com Pd a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ está sob estado de tensão compressiva levemente maior, identificada pelo deslocamento da banda para menores números de onda (TOLPYGO; CLARKE, 2000). Esse comportamento pode ser associado a um possível aumento no nível de impurezas (Ti^{4+} , Ni^+ , Co^+ , Cr^{3+}) que possuem raio catiônico maior que o Al^{3+} , causando aumento das tensões compressivas na estrutura da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Resultado condizente com o identificado na comparação dos espectros nas regiões em que bandas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ são identificadas (FIGURA 45.b). No destaque deste espectro (ampliação) identifica-se que a banda de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é menos definida, resultado associado ao maior nível de impurezas.

O aumento da concentração de impurezas, para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formada na superfície dos revestimentos modificados com Pd, pode ser melhor entendido ao se analisar o crescimento dos filmes óxidos. Durante a oxidação dois comportamentos contribuem para o aumento da difusão de elementos de liga, que possuem afinidade com o O, para a superfície da camada externa: a cinética de oxidação mais acelerada, resultado da redução na taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o maior deslocamento do filme óxido. Como resultado, o nível de impurezas no filme óxido de revestimentos modificados com Pd será maior.

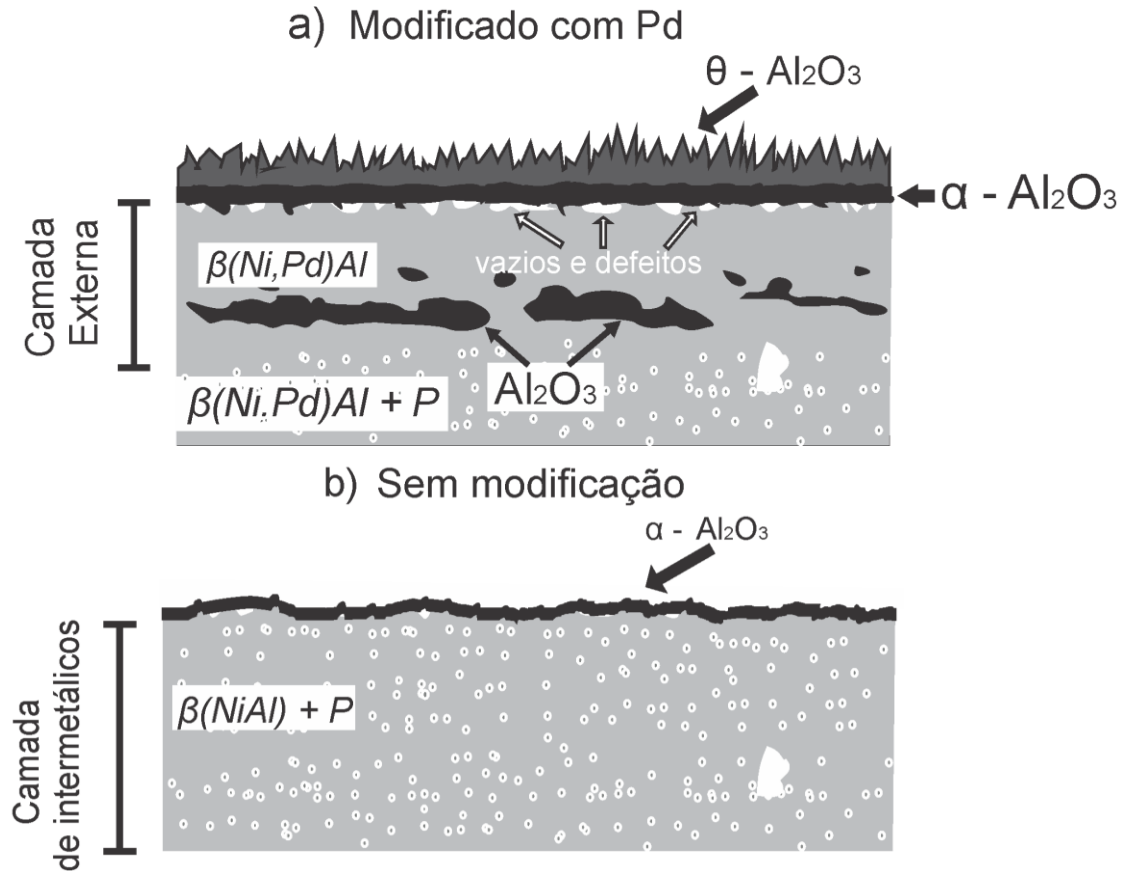
Finalmente, destaca-se na comparação dos espectros na FIGURA 45.b, a presença de bandas de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ mais intensas na superfície do revestimento

modificado com Pd, corroborando a discussão já realizada a respeito da redução na taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, quando da modificação do revestimento aluminizado com Pd.

Na FIGURA 47 uma representação esquemática compara as diferenças identificadas para os óxidos formados na camada externa dos revestimentos. Na superfície do revestimento modificado com Pd (FIGURA 47.a) identifica-se filme óxido com morfologia em forma de *whiskers*, característica da $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultado da reduzida taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, acima do filme de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que cresce a partir da interface revestimento/filme óxido, com reduzida espessura. Este filme óxido é bastante irregular e apresenta alta quantidade de vazios e defeitos na interface $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por outro lado, na superfície do revestimento sem modificação (FIGURA 47.b) um filme contínuo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com reduzida quantidade de vazios e defeitos na interface $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é identificado, indicando que a maioria da forma polimórfica metaestável $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ já havia se transformado em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ou seja, taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mais acelerada.

Outra diferença bastante evidente é a oxidação interna dos revestimentos modificados com Pd, também destacada na representação esquemática (FIGURA 47.a). Esse comportamento pode ser explicado a partir da avaliação da cinética de oxidação das formas polimórficas da Al_2O_3 , investigada por Brumm e Grabke (1992). Estes pesquisadores avaliaram o comportamento à oxidação de intermetálicos $\beta(\text{NiAl})$ expostos em temperatura entre 700 a 1400 °C em diferentes tempos (até 200 h). Os resultados da constante parabólica de oxidação (k_p), em função da temperatura, para as diferentes formas polimórficas da alumina (γ , θ e α), estão apresentados na FIGURA 48. Identifica-se que formas metaestáveis da alumina possuem valores de k_p ordens de grandeza maior que a forma estável ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Esse comportamento mostra que a forma metaestável $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ não reduz a difusão de O para o interior do revestimento de modo tão efetivo quanto a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como a cinética de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é reduzida em revestimentos modificados com Pd, a difusão de O para o interior destes revestimentos será maior, impactando em oxidação interna dos revestimentos.

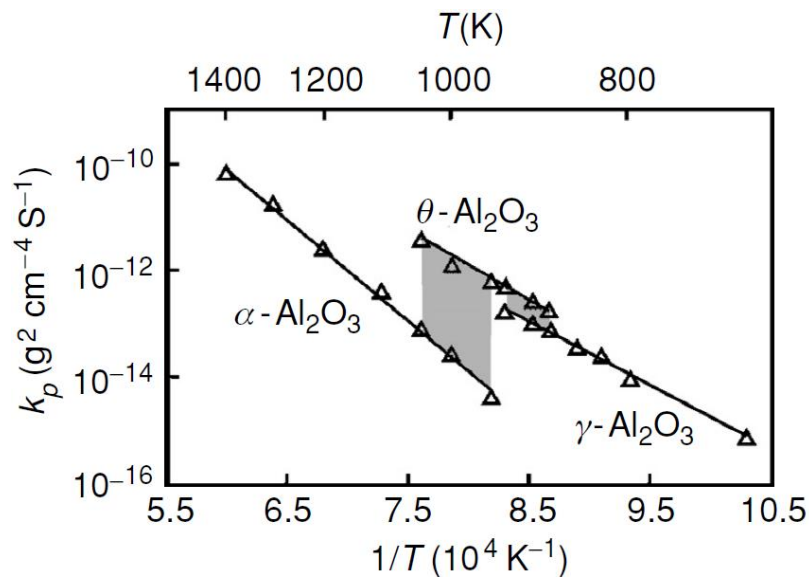
FIGURA 47 – REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS COMPARANDO A SEÇÃO TRANSVERSAL, PRÓXIMO À INTERFACE $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS APÓS A OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA: a) MODIFICADO COM Pd; b) SEM MODIFICAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: P – Precipitados.

FIGURA 48 – PLOTAGEM DE ARRHENIUS DA CONSTANTE PARABÓLICA PARA A OXIDAÇÃO DO $\beta(\text{NiAl})$



FONTE: Brumm e Grabke (1992).

Brumm e Grabke (1992) também identificaram que a modificação do intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ com Cr acelera a taxa de nucleação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esse comportamento foi associado ao Cr_2O_3 possuir a mesma estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hexagonal compacta), atuando como nucleador e, portanto, aumentando a taxa de nucleação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Comparando os perfis de composição química na camada externa dos revestimentos após a oxidação (FIGURA 38 a FIGURA 40) e a composição química média (FIGURA 41), identifica-se que a concentração de Cr na camada externa dos revestimentos modificados com Pd, é reduzida quando comparada ao revestimento sem modificação. Assim, pode-se afirmar que um dos fatores que reduzem a cinética de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, em revestimentos modificados com Pd, é a reduzida concentração de Cr na camada externa. Entretanto, o filme de alumina formada na superfície dos revestimentos modificados com Pd possui outras impurezas, além do Cr. Ou seja, não se pode associar o efeito de redução na taxa de nucleação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ exclusivamente à reduzida concentração de Cr na camada externa dos revestimentos modificados com Pd.

Por exemplo, a influência do Ti no comportamento à oxidação do intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ ainda não foi estudada com detalhes. Uma das abordagens que investigaram a influência do Ti nas transformações polimórficas da Al_2O_3 de revestimentos aluminizados modificados com Pd foi desenvolvida por Li et al. (2003). Li e coautores identificaram que em revestimentos aluminizados modificados com Pd a taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é mais acelerada comparado aos revestimentos aluminizados sem modificação, resultado contrário ao identificado neste trabalho. Esse comportamento foi associado ao Pd aumentar a difusão de Ti para o revestimento, resultado que também se opõe ao identificado neste trabalho (FIGURA 38 a FIGURA 41). Durante a oxidação, o Ti da camada de intermetálicos, forma TiO_2 , o qual, segundo Li e coautores, pode atuar como nucleador da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, acelerando a transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Contudo, não há outras evidências na literatura que sugerem que o TiO_2 acelera a taxa de nucleação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Além dos elementos de liga, o próprio Pd pode influenciar na taxa de nucleação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Também não há estudos na literatura que avaliam a influência do Pd na cinética de oxidação de intermetálicos $\beta(\text{NiAl})$ sem elementos de liga.

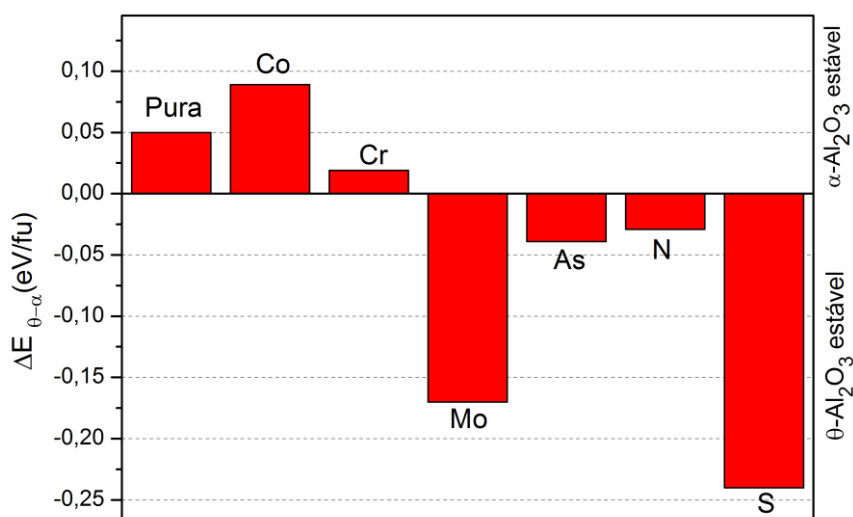
Uma sistematização teórica a respeito da influência de elementos de liga na transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi realizada por Andersson et al. (2005) que avaliaram a

influência do Co, Cr, Mo, As, N e S sobre a estabilidade da alumina (FIGURA 49) utilizando a teoria do funcional da densidade, do inglês, *density functional theory* (DFT). No gráfico é plotado a diferença de energia entre a θ e α -Al₂O₃ ($\Delta E_{\theta-\alpha}$) para aluminas pura e dopada com os diferentes elementos. Valores positivos de diferença de energia ($\Delta E_{\theta-\alpha}$) indicam estabilidade da α -Al₂O₃.

É possível extrapolar os resultados de Andersson e coautores, com o do presente trabalho, investigando a influência do Pd na difusão dos elementos de liga para a camada externa dos revestimentos. Avaliando os resultados da FIGURA 41 identifica-se que o Pd reduziu a difusão de Co e Cr para a camada externa, elementos estabilizadores da α -Al₂O₃ (FIGURA 49), contribuindo para redução na taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃. Portanto, os resultados experimentais deste trabalho estão de acordo com os resultados teóricos sobre a influência do Cr e Co nas transformações polimórficas da alumina.

Além dos elementos de liga (Cr, Ti e Co), o Pd também reduziu a difusão de elementos refratários (W, Mo e Ta) para a camada externa do revestimento (FIGURA 41), característica que beneficia o desempenho à oxidação (WALLWORK; HED, 1971). Este resultado está de acordo com o identificado por He et al. (2000).

FIGURA 49 – COMPARAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE DOPANTES SOBRE A DIFERENÇA DE ENERGIA ENTRE θ E α -Al₂O₃. VALORES POSITIVOS INDICAM MAIOR ESTABILIDADE PARA A α -Al₂O₃



FONTE: Adaptado de Andersson et al. (2005).

LEGENDA: eV – Eletron-volt.

fu – Unidade de fórmula química, do inglês, *chemical formula unit*.

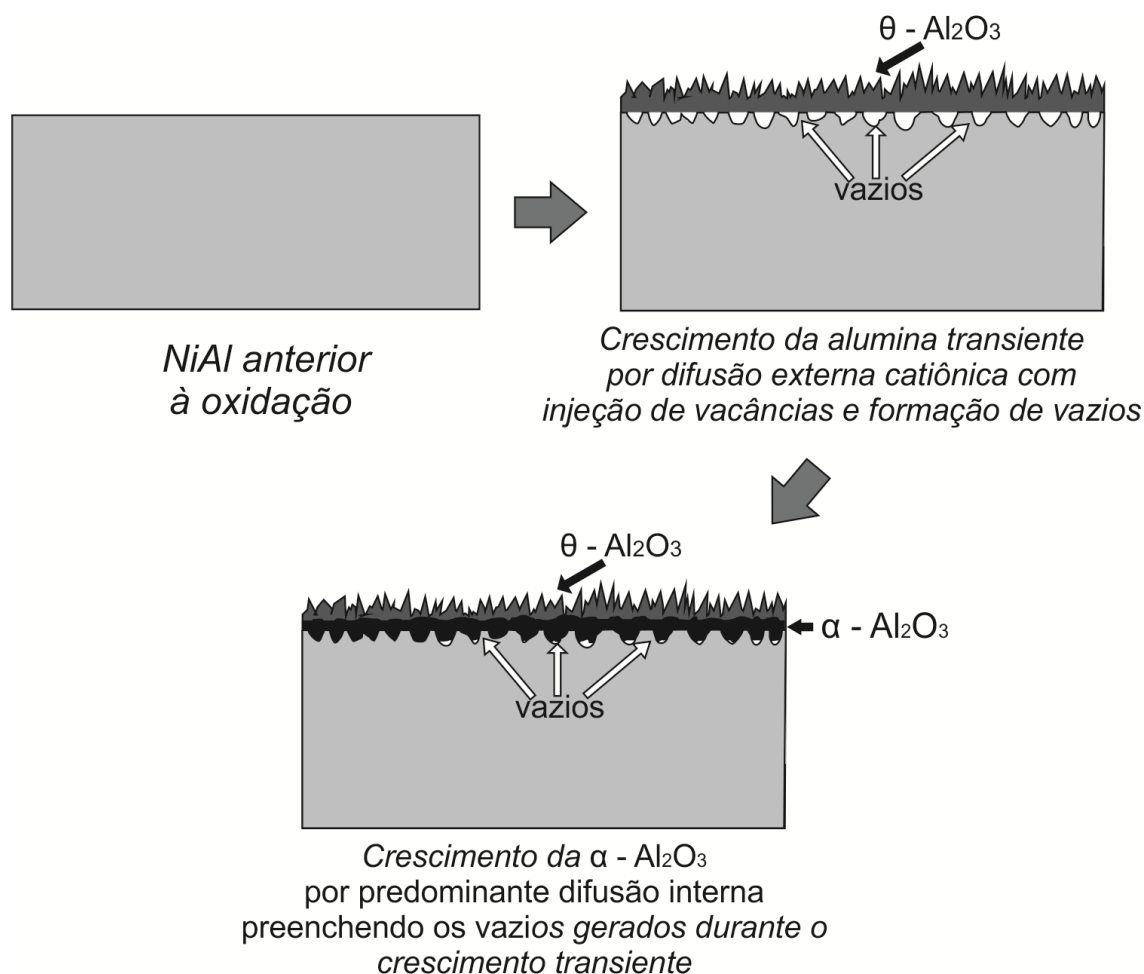
Quando se compara a influência do Pd com a da Pt na difusão dos elementos para a camada de intermetálicos identificam-se comportamentos contrários. Análises de composição química revelam diferenças menores que 0,6 % (at.) na medida de composição de W, Mo e Ti entre revestimentos sem modificação e modificados com Pt. Portanto, a Pt não tem influência significativa na difusão de elementos refratários (W e Mo) e Ti para a camada de intermetálicos, resultados em acordo ao reportado por Zhang et al. (2001) e Vialas e Monceau (2006). Uma exceção parece ocorrer para o Ta (VIALAS; MONCEAU, 2006), contudo o limite de resolução do equipamento de EDS, utilizado na medida de composição química deixa dúvida a respeito do resultado. Apesar disso, a influência dos elementos de liga e elementos refratários na formação e manutenção do filme de Al_2O_3 em intermetálicos modificados com Pt, é menos pronunciada. Isso é decorrente do fato da Pt aumentar a mobilidade do Al na rede do $\beta(\text{NiAl})$ (GLEESON et al., 2004) favorecendo a formação e manutenção somente de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na superfície deste intermetálico. Deste modo, apesar da Pt não ter o mesmo efeito do Pd em reduzir a difusão dos elementos para a camada de intermetálicos, sua influência na mobilidade do Al torna-a vantajosa frente ao Pd.

Além dos elementos de liga, é importante comparar a influência do Pd e Pt na difusão de Ni do substrato para o revestimento, fator que influencia diretamente na degradação da camada de intermetálicos durante exposição em elevadas temperaturas (FIGURA 17). Os resultados identificados por Alperine et al. (1989) e He et al. (2000) mostraram que o Pd reduz a degradação da camada de intermetálicos durante a exposição a elevadas temperaturas em tempos prolongados (acima de 1000 h). Este comportamento pode ser associado ao fato do Pd reduzir a mobilidade do Ni em intermetálicos $\beta(\text{NiAl})$ ricos em Ni, conforme identificaram Lamesle et al. (1997) em avaliação da influência do Pd nos processos difusionais no $\beta(\text{NiAl})$. Já a Pt, tem efeito contrário, ou seja, aumenta a mobilidade do Ni no intermetálico $\beta(\text{Ni,Pt})\text{Al}$ rico em Ni (MARINO; CARTER, 2010b). Essa é uma das principais vantagens do Pd frente à Pt quando da exposição dos revestimentos a elevadas temperaturas. Contudo, esse comportamento ainda não é consenso nos trabalhos identificados na literatura. Por exemplo, Li et al. (2004) identificaram degradação similar de revestimentos sem modificação e modificados com Pd expostos em atmosfera oxidante em temperaturas de 900 e 1000 °C.

Conforme discutido no início desta subseção, a modificação dos revestimentos com Pd influenciou em (FIGURA 34): cinética de oxidação acelerada e variações no ganho de massa durante a oxidação. O comportamento responsável pela cinética de oxidação acelerada já foi identificado e associado à redução na taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. As variações no ganho de massa são resultado da reduzida aderência do filme de Al_2O_3 com o revestimento, devido à grande quantidade de vazios e defeitos na interface $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (FIGURA 36). É de suma importância identificar o mecanismo associado ao aumento da quantidade de vazios interfaciais. Dentre os vários mecanismos a se investigar, acredita-se que o principal está relacionado às transformações polimórficas da Al_2O_3 . Rivoaland et al. (2003) identificaram grande quantidade de cavidades interfaciais associadas a presença de formas metaestáveis da Al_2O_3 na superfície de revestimentos $\beta(\text{NiAl})$ oxidados (FIGURA 50). Formas polimórficas metaestáveis da alumina crescem a partir da difusão catiônica externa (*outward-cationic diffusion*). Quando cátions Al^{3+} “passam” para o filme óxido ocorre a formação de vacâncias na interface. A formação de cavidades interfaciais é resultado do acúmulo de vacâncias. Como o Pd reduz a cinética de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, estabilizando a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, o mecanismo de difusão externa catiônica será mais atuante aumentando a quantidade de vazios na interface $\beta(\text{Ni,PdAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Com a evolução do processo de oxidação, a fase estável da alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), inicia a nucleação a partir da $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ na interface $\beta(\text{Ni,PdAl})/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e cresce por preferencial difusão interna aniônica (*inward-anionic diffusion*) (FIGURA 50) preenchendo os vazios gerados durante a formação dos óxidos metaestáveis da Al_2O_3 (RIVOALAND et al., 2003). Esse crescimento do filme óxido é condizente com a representação esquemática da FIGURA 47. Destaca-se que em ambos os revestimentos (sem modificação e modificado com Pd) há formação do filme estável de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Contudo, como o Pd reduz a taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a cinética de oxidação deste revestimento foi mais acelerada, formando filme óxido mais espesso e irregular.

FIGURA 50 – ESQUEMA EXIBINDO A EVOLUÇÃO DO FILME ÓXIDO E VAZIOS INTERFACIAIS EM REVESTIMENTOS NiAl



FONTE: Adaptado de Rivoaland et al. (2003).

Outros possíveis mecanismos associados à formação de vazios na interface $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de revestimentos modificados com Pd podem ser extrapolados a partir de trabalhos que avaliaram a influência da Pt no desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados. Haynes, et al. (2002) investigaram o desempenho à oxidação a 1150 °C por 190 h, de revestimentos NiAl e NiAlPt com altas e reduzidas concentrações de S. Seus resultados mostraram que vazios interfaciais aumentam com o aumento da concentração de S na interface. Contudo, nos revestimentos modificados com Pt o efeito do S na formação de vazios foi inibido, característica que impactou em reduzida quantidade de vazios na interface $\beta(\text{Ni,Pt})\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Assim, pode-se colocar a hipótese de que outro possível mecanismo associado com o aumento na quantidade de vazios interfaciais pode ser ocasionado pelo Pd favorecer o efeito do S na formação de vazios na interface $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Outro mecanismo proposto para explicar a melhoria da aderência do filme de Al_2O_3 com o revestimento foi proposto por Svensson et al. (2009), avaliando o desempenho à oxidação de revestimentos NiAl e NiAlPt (47 % Al e 5 e 10 % de Pt) com reduzidas concentrações de S. Svensson e coautores também identificaram reduzida quantidade de vazios na interface revestimento/filme óxido para o intermetálico modificado com Pt. Um mecanismo proposto pelos autores para explicar este efeito foi relacionado à Pt aumentar a mobilidade do Al na rede do $\beta(\text{NiAl})$ (GLEESON et al., 2004; MARINO; CARTER, 2008). Durante o processo de oxidação, a redução na concentração de Al na interface $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (que ocorre para formar o filme de Al_2O_3) causa redução na mobilidade do Al e, portanto, aumento na diferença entre as difusividades do Al e Ni no intermetálico. O fluxo não balanceado entre o Al e o Ni causa acúmulo de vacâncias na interface $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido ao efeito Kirkendall. Durante a evolução do processo de oxidação, essas vacâncias coalescem formando vazios. Como a Pt aumenta mobilidade do Al na rede do $\beta(\text{NiAl})$, o efeito Kirkendall será menos pronunciado nestes revestimentos e menor quantidade de vazios se forma na interface revestimento/filme óxido.

É conhecido dos trabalhos de Lamesle et al. (1997) que o Pd influencia pouco na mobilidade do Al no intermetálico $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$ estequiométrico. Partindo deste resultado e relacionando a redução na formação de vazios na interface $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ao aumento da mobilidade do Al, conforme destacou Svensson et al. (2009), então poderia se esperar quantidade de vazios correlata na interface $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ entre os revestimentos sem modificação e modificados com Pd. Ou seja, com base nestes resultados, não se pode associar o aumento da quantidade de vazios na interface $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com uma possível alteração na mobilidade do Al, devido à modificação do revestimento com Pd.

A TABELA 14 compara a influência do Pd e Pt na oxidação a elevadas temperaturas de revestimentos aluminizados. Os resultados identificados neste trabalho estão destacados em negrito. As principais desvantagens do Pd, frente à Pt, são associadas à reduzida taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e aumento na formação de vazios na interface $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ou seja, comportamentos associados com a formação e manutenção do filme óxido na superfície do intermetálico. A principal vantagem associada ao Pd é reduzir a difusão de

elementos refratários (W, Mo e Ta) e Ni para a camada de intermetálicos. Já a Pt influencia pouca a difusão desses elementos.

TABELA 14 – COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO IDENTIFICADO DA INFLUÊNCIA DO Pd E Pt NA OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS

Paládio		Platina	
Comportamento identificado	Referências	Comportamento identificado	Referências
Pd reduz o desempenho à oxidação do revestimento aluminizado: reduz a transição $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, alterando a cinética de crescimento do filme óxido	Autoria própria	Pt melhora o desempenho à oxidação do revestimento: privilegia a formação do filme contínuo e aderente de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Zhang et al. (2001) e autoría própria
Pd aumenta a formação de vazios na interface $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Autoria própria	Pt reduz a formação de vazios na interface $\beta(\text{NiAl})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Zhang et al. (2001); Svensson et al. (2009) e autoría própria
Pd reduz a mobilidade do Ni no $\beta(\text{NiAl})$ rico em Ni e, portanto, a degradação da camada de intermetálicos	Lamesle et al. (1997); He et al. (2000)	Pt aumenta a mobilidade do Ni no $\beta(\text{NiAl})$ rico em Ni	Marino e Carter (2010b)
Pd reduz a difusão de elementos refratários (W, Ta e Mo) para a camada de intermetálicos	He et al. (2000) e autoría própria	Pt pouco influencia a difusão de elementos refratários para a camada de intermetálicos	Zhang et al. (2001); Vialas e Monceau (2006) e autoría própria

FONTE: O autor (2018).

6 CONCLUSÕES

Para as condições de teste utilizadas quanto à avaliação da influência do Pd na formação e desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados na superliga NI-183, é possível concluir que:

- ♦ Na presença de Pd, camada de intermetálicos com matriz $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$ rica em Al, com gradiente de Pd da superfície do revestimento para o substrato, seguida de região de interdifusão com pequena espessura, é identificada. Comparando os resultados obtidos entre revestimentos aluminizados sem modificação e modificados com Pd, conclui-se que o Pd reduz a difusão de elementos de liga (Cr e Ti) para a camada de intermetálicos e a força motriz para difusão do Al, formando revestimentos com menores espessuras livre de precipitados de Cr e Ti na camada externa. Os resultados também mostram que o Pd aumenta a mobilidade do Ni no $\beta(\text{NiAl})$ rico em Al, resultando em revestimento com IDZ mais espessa.
- ♦ Quando da exposição isotérmica em atmosfera oxidante a 1000 °C, identificou-se que a modificação dos revestimentos com Pd conduziu a cinética de oxidação mais acelerada e maior deslocamento do filme óxido. A cinética de oxidação acelerada foi associada à redução na taxa de transformação $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido à modificação do revestimento com Pd. O mecanismo de crescimento da $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, por difusão externa catiônica (*outward-cationic diffusion*), favorece a injeção de vacâncias na interface $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$. O acúmulo de vacâncias conduz ao aumento da quantidade de vazios nesta interface, reduzindo a aderência do filme óxido com o revestimento e consequentemente aumentando seu deslocamento.
- ♦ Em relação à viabilidade da substituição da Pt pelo Pd, pode-se afirmar que esses elementos influenciam de maneira distinta a mobilidade do Al, Ni e elementos de liga na camada de intermetálicos, resultando em diferentes comportamentos à oxidação. A Pt aumenta a mobilidade do Al no intermetálico $\beta(\text{NiAl})$ e, portanto, privilegia a formação e manutenção do filme contínuo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na superfície do revestimento. Outra vantagem da Pt frente ao Pd é a redução na formação de vazios na interface $\beta(\text{Ni,Pt})\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, reduzindo o deslocamento do filme de Al_2O_3 . Contudo, a Pt pouco influencia na difusão dos elementos do substrato para a camada de intermetálicos, em contraste com o identificado quando da modificação do revestimento com Pd. Essa característica reduz a degradação da camada de intermetálicos, sendo a principal vantagem do Pd, frente à Pt.

7 TRABALHOS FUTUROS

Atualmente muitos grupos de pesquisa têm investigado o desempenho à oxidação de revestimentos aluminizados modificados de maneira conjunta com Pt e Pd. Os resultados do presente trabalho apresentam indícios de como cada elemento (Pt e Pd) deve ser distribuído na camada aluminizada, análise não desenvolvida na literatura até o presente trabalho. O Pd deve se concentrar em camadas do revestimento situadas próximas do substrato, reduzindo a difusão dos elementos de liga e Ni para a camada de intermetálicos. A Pt deve se concentrar em camadas próximas a superfície do revestimento, promovendo a formação de filme de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ contínuo, aderente e com reduzida quantidade de vazios na interface revestimento/filme óxido. Esse estudo será objeto de trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

ALPERINE, S. et al. High temperature-resistant palladium-modified aluminide coatings for nickel-base superalloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 120-121, p. 367-372, 1989.

ALPERINE, S. et al. Structure and high temperature performance of various palladium-modified aluminide coatings: a low cost alternative to platinum aluminides. **Surface and Coatings Technology**, v. 43/44, p. 347-358, 1990.

AMERICAN ELEMENTS. **Palladium Trans-Dichlorodiammine (99,99%) CAS # 13782-33-7**. Disponível em: <<https://www.americanelements.com/palladium-trans-dichlorodiammine-13782-33-7>>. Consulta via email: 25 jul. 2017a.

AMERICAN ELEMENTS. **Trans-Diaamminedinitroplatinum CAS #14286-02-3**. Disponível em: <<https://www.americanelements.com/trans-diaamminedinitroplatinum-14286-02-3>>. Consulta via email: 25 jul. 2017b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM B558**: standard practice for preparation of nickel alloys for electroplating. Philadelphia, 2013.

ANDERSSON, J. M. et al. Ab initio calculations on the effects of additives on alumina phase stability. **Physical Review B**, v. 71, p. 1-14, 2005.

BAI, C. Y.; LUO, Y. J.; KOO, C. H. The structure and high temperature corrosion behavior of pack aluminized coatings on superalloy IN-738LC. **Materials Chemistry and Physics**, v. 86, p. 258-268, 2004.

BOSE, S. **High Temperature Coatings**. 1. ed. Manchester: Elsevier Science & Technology Books, 2007.

BRUMM, M. W.; GRABKE, H. J. The oxidation behaviour of NiAl. Phase transformation in the alumina scale during oxidation of NiAl and Ni-Al-Cr alloys. **Corrosion Science**, v. 33, p. 1677-1690, 1992.

CADORET, Y. et al. Effect of platinum on the growth rate of the oxide scale formed on cast nickel aluminide intermetallic alloys. **Oxidation of Metals**, v. 64, p. 185-205, 2005.

COPLAND, E. Partial Thermodynamic Properties of $\gamma'(\text{Ni,Pt})_3\text{Al}$ in the Ni-Al-Pt system. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 28, p. 38-48, 2007.

DAS, D. K.; SINGH, V.; JOSHI, S. V. Evolution of aluminide coating microstructure on nickel-base cast superalloy CM-247 in a single-step high-activity aluminizing process. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29, p. 2173-2188, 1998.

DAVIS, J. R. Introduction to Nickel and Nickel Alloys. In: _____ (Ed.). **ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys**. Materials Park: ASM International, 2000, p. 68-91.

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Theory and Practice of Metal Electrodeposition**. 1. ed. New York: Springer International Publishing, 2011.

GIAMEI, A. F.; ANTON, D. L. Rhenium additions to a Ni-base superalloy: effects on microstructure. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 16, p. 1987-2005, 1985.

GLEESON, B. et al. Effects of platinum on the interdiffusion and oxidation behavior of Ni-Al-based alloys. **Materials Science Forum**, v. 461-464, p. 213-222, 2004.

GOWARD, G. W.; BOONE, D. H. Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys. **Oxidation of Metals**, v. 3, p. 475-495, 1971.

GUPTA, B. K.; SEIGLE, L. L. The effect on the kinetics of pack aluminization of varying the activator. **Thin Solid Films**, v. 73, p. 365-371, 1980.

HAYNES, J. A. et al. Influence of sulfur, platinum and hafnium on the oxidation behavior of CVD NiAl bond coatings. **Oxidation of Metals**, v. 58, p. 513-544, 2002.

HE, D. et al. Manufacturing, structure and high temperature corrosion of palladium-modified aluminide coatings on nickel-base superalloy M38. **Thin Solid Films**, v. 376, p. 144-151, 2000.

HONG, S. J. et al. Cyclic oxidation of Pt/Pd-modified aluminide coating on a nickel-based superalloy at 1150°C. **Intermetallics**, v. 17, p. 381-386, 2009.

JACKSON, R. W.; LIPKIN, D. M.; POLLOCK, T. M. The oxidation and rumpling behavior of overlay B2 bond coats containing Pt, Pd, Cr and Hf. **Surface and Coatings Technology**, v. 221, p. 13-21, 2013.

JANSSEN, M. M. P.; RIECK, G. D. Reaction diffusion and Kirkendall-effect in the nickel-aluminum system. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 239, p. 1372-1385, 1968.

KIRUTHIKA, P.; PAUL, A. A pseudo-binary interdiffusion study in the β -Ni(Pt)Al phase. **Philosophical Magazine Letters**, v. 95, p. 138-144, 2015.

KRISHNA, G. et al. Role of Pt content in the microstructural development and oxidation performance of Pt–aluminide coatings produced using a high-activity aluminizing process. **Materials Science and Engineering: A**, v. 251, p. 40-47, 1998.

LAMESLE, P.; STEINMETZ, P. Growth mechanisms and hot corrosion resistance of palladium modified aluminide coatings on superalloys. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 10, p. 1053-1075, 1995.

LAMESLE, P. et al. Palladium-modified aluminide coatings: mechanisms of formation. **Journal of Electrochemical Society**, v. 142, p. 497-505, 1995.

LAMESLE, P. et al. Influence of palladium on diffusion processes in the B2 NiAl phase. **Materials Science Forum**, v. 251-254, p. 163-170, 1997.

LEVINE, S. R.; CAVES, R. M. Thermodynamics and kinetic of pack aluminide coating formation on IN-100. **Journal of Electrochemical Society**, v. 121, p. 1051-1064, 1974.

LI, M. J. et al. Effect of palladium incorporation on isothermal oxidation behavior of aluminide coatings. **Oxidation of Metals**, v. 59, p. 483-502, 2003.

LI, M. J. et al. The degradation of (Ni,Pd)Al coatings on superalloy IN738 during isothermal oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 185, p. 172-177, 2004.

MARINO, K. A.; CARTER, E. A. The effect of platinum on defect formation energies in β -NiAl. **Acta Materialia**, v. 56, p. 3502-3510, 2008.

MARINO, K. A.; CARTER, E. A. The effect of platinum on Al diffusion kinetics in β -NiAl: Implications for thermal barrier coating lifetime. **Acta Materialia**, v. 58, p. 2726-2737, 2010a.

MARINO, K. A.; CARTER, E. A. Ni and Al diffusion in Ni-rich NiAl and the effect of Pt additions. **Intermetallics**, v. 18, p. 1470-1479, 2010b.

MEHRER, H. **Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**. 1. ed. Berlin: Springer International Publishing, 2007.

MONCEAU, D. et al. Transition in high-temperature oxidation kinetics of Pd-modified aluminide coatings: Role of oxygen partial pressure, heating rate, and surface treatment. **Journal of Materials Research**, v. 15, p. 665-675, 2000.

NOEBE, R. D.; BOWMAN, R. R.; NATHAL, M. V. Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl. **International Materials Review**, v. 38, p. 193-232, 1993.

OQUAB, D.; MONCEAU, D. In-situ SEM study of cavity growth during high temperature oxidation of β -(Ni,Pd)Al. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 2741-2746, 2001.

POLLOCK, T. M.; TIN, S. Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure, and properties. **Journal of Propulsion and Power**, v. 22, p. 361-374, 2006.

PRESCOTT, R.; GRAHAM, M. J. The formation of aluminum oxide scales on high-temperature alloys. **Oxidation of Metals**, v. 38, p. 233-254, 1992.

RAO, C.; TRIVEDI, D. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, p. 613-631, 2005.

REED, R. C. **The superalloys: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

RIETHMUELLER, J. et al. Microstructure and mechanical behavior of Pt-modified NiAl diffusion coatings. **International Journal of Materials Research**, v. 97, p. 689-698, 2006.

RIVOALAND, L. et al. The effect of sulfur segregation on the adherence of the thermally-grown oxide on NiAl — II : the oxidation behavior at 900 °C of standard, desulfurized or sulfur-doped NiAl (001) single-crystals. **Oxidation of Metals**, v. 60, p. 159-178, 2003.

RYBICKI, G. C.; SMIALEK, J. L. Effect of the θ -Al₂O₃ transformation on the oxidation behaviour of β -NiAl+Zr. **Oxidation of Metals**, v. 31, p. 275-304, 1989.

SHANKAR, S.; SEIGLE, L. L. Interdiffusion and intrinsic diffusion in the NiAl phase of the Al-Ni system. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, p. 1467-1476, 1978.

SIGMA ALDRICH BRAZIL. **Diamminedinitritoplatinum(II) solution 3.4 wt. % in dilute ammonium hydroxide**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/339881?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em 07 jul. 2017.

SIVAKUMAR, R.; SEIGLE, L. L. On the kinetics of the pack-aluminization process. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, p. 1073-1079, 1976.

SMIALEK, J.L. Oxidation resistance and critical sulfur content of single crystal superalloys. **Transactions of ASME**, v. 120, p. 370-374, 1998.

STEINMETZ, P. et al. Effect of palladium-based undercoat on the formation , structure and properties of diffusion aluminide coatings. **Journal De Physique IV**, v. 3, p. 499-509, 1993.

STREM CHEMICALS INC. **Diammineplatinum(II) nitrite, solution in ammonium hydroxide (5.0wt% as Pt)**. Disponível em:< http://www.strem.com/catalog/v/78-0295/53/platinum_14286-02-3>. Acesso em 07 jul. 2017a.

STREM CHEMICALS INC. **Trans-Dichlorodiammine palladium(II), 99%**. Disponível em: <http://www.strem.com/catalog/v/93-4614/51/palladium_13782-33-7>. Acesso em 07 jul. 2017b.

SVENSSON, H. et al. Influence of Pt on the metal–oxide interface during high temperature oxidation of NiAl bulk materials. **Corrosion Science**, v. 51, p. 539-546, 2009.

SWADŹBA, R. et al. Structure and cyclic oxidation resistance of Pt, Pt/Pd-modified and simple aluminide coatings on CMSX-4 superalloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 1538-1544, 2011.

SWADŹBA, R. et al. Microstructure degradation of simple , Pt- and Pt + Pd-modified aluminide coatings on CMSX-4 superalloy under cyclic oxidation conditions. **Surface and Coatings Technology**, v. 215, p. 16-23, 2013.

TANG, J.; ZUO, Y. Study on corrosion resistance of palladium films on 316L stainless steel by electroplating and electroless plating. **Corrosion Science**, v. 50, p.2873-2878, 2008.

TOLPYGO, V. K.; CLARKE, D. R. Microstructural study of the θ - α transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides. **Materials at High Temperatures**, v. 17, p. 59-70, 2000.

VANDER VOORT, G. F.; LUCAS G. M.; MANILOVA E. P. Metallography and Microstructures of Heat-Resistant Alloys. In: VANDER VOORT, G. F. (Ed.). **ASM Handbook: Metallography and Microstructures**. v. 9. Materials Park: ASM International, 2004. p. 820-859.

VIALAS, N.; MONCEAU, D. Substrate effect on the high-temperature oxidation behavior of a Pt-modified aluminide coating. Part I: Influence of the initial chemical composition of the coating surface. **Oxidation of Metals**, v. 66, p. 155-189, 2006.

WALLWORK, G. R.; HED, A. Z. Some limiting factors in the use of alloys at high temperatures. **Oxidation of Metals**, v. 3, p. 171-184, 1971.

YOUNG, J. Oxidation of Alloys II: Internal Oxidation. In: _____. **High Temperature and Corrosion of Metals**. 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 2008.

ZHANG, Y. et al. Effects of Pt incorporation on the isothermal oxidation behavior of chemical vapor deposition aluminide coatings. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, p. 1727-1741, 2001.

APÊNDICE A – NOMENCLATURA DAS CAMADAS DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO

Nomenclatura das camadas (conforme representação esquemática da FIGURA 51):

Revestimento aluminizado: compõe toda a estrutura do revestimento: camada de intermetálicos + IDZ

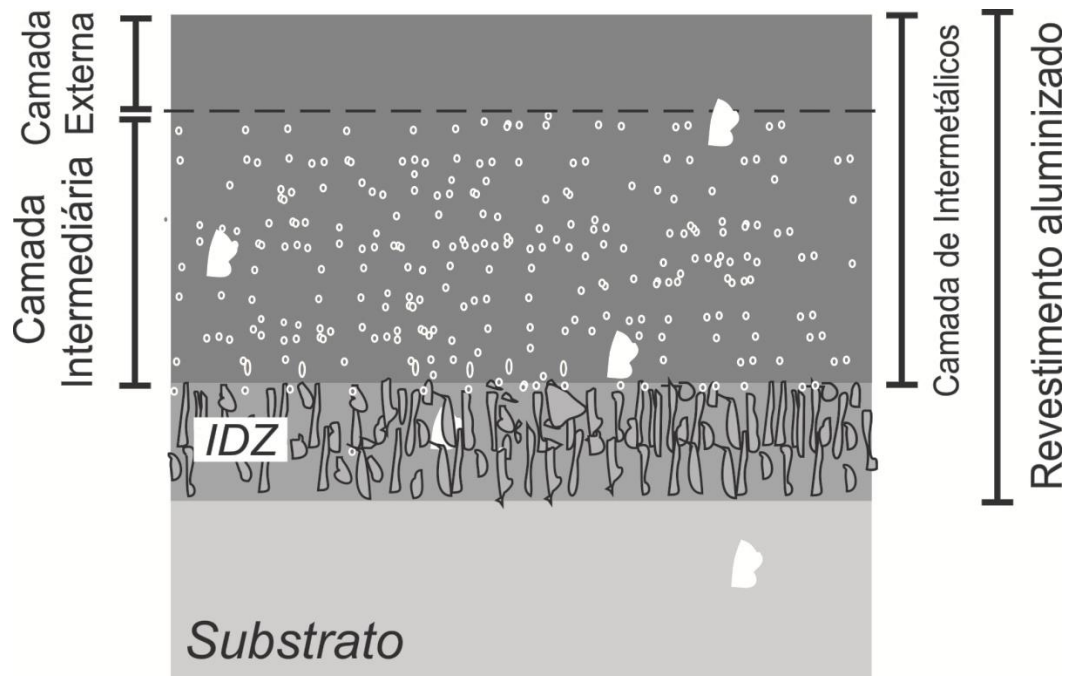
Camada de intermetálicos: camada formada por interdifusão, situada acima da IDZ. Quando não há IDZ no revestimento, esta camada se situa acima do substrato

Camada externa: camada situada na superfície do revestimento

Camada intermediária: camada situada entre a camada externa e a IDZ

IDZ: Camada situada entre a camada de intermetálicos e o substrato, formada quando há difusão externa de Ni do substrato para formação da camada de intermetálicos.

FIGURA 51 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA IDENTIFICANDO CADA CAMADA DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO



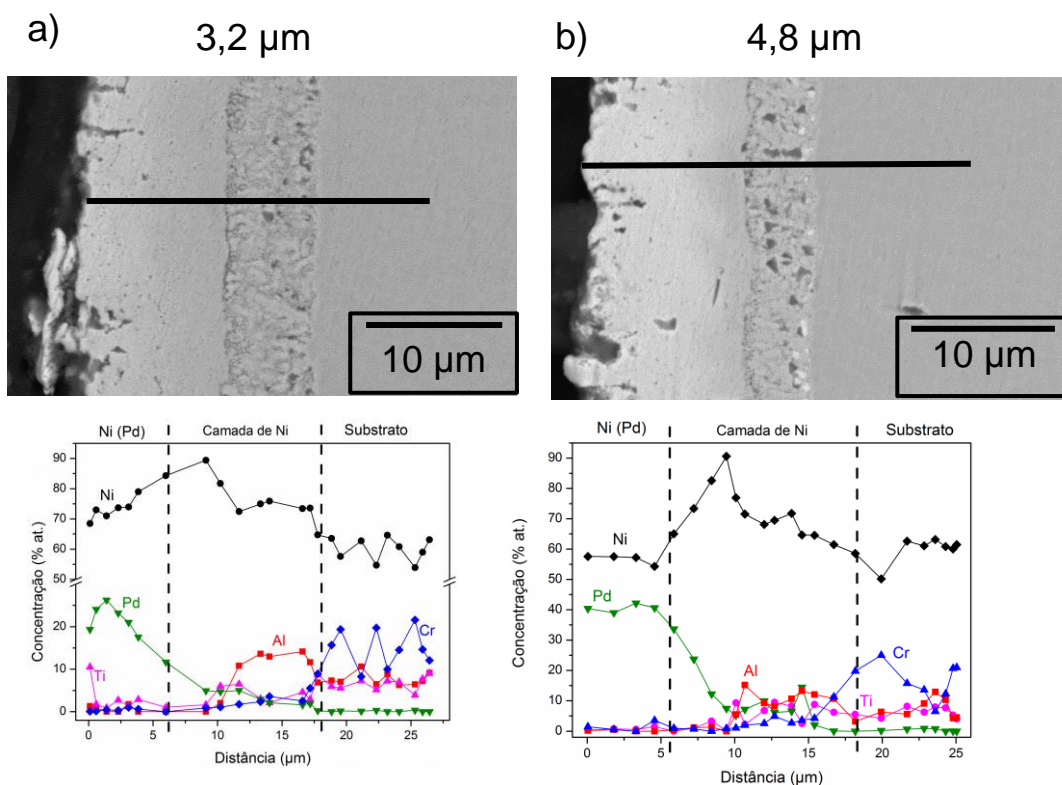
FONTE: O autor (2018).

APÊNDICE B – AVALIAÇÃO DAS CAMADAS DE Pd ELETRODEPOSITADAS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

Na FIGURA 52 estão apresentadas imagens da seção transversal juntamente com o perfil de composição química, obtido por EDS, das superfícies da liga de Ni modificadas com camadas de Pd com 3,2 μm (FIGURA 52.a); 4,8 μm (FIGURA 52.b); 8,0 μm (FIGURA 52.c) e 9,6 μm (FIGURA 52.d), após tratamento térmico a 830 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h. Em todas as superfícies, identifica-se formação de uma camada externa com alta concentração de Pd seguida da IDZ.

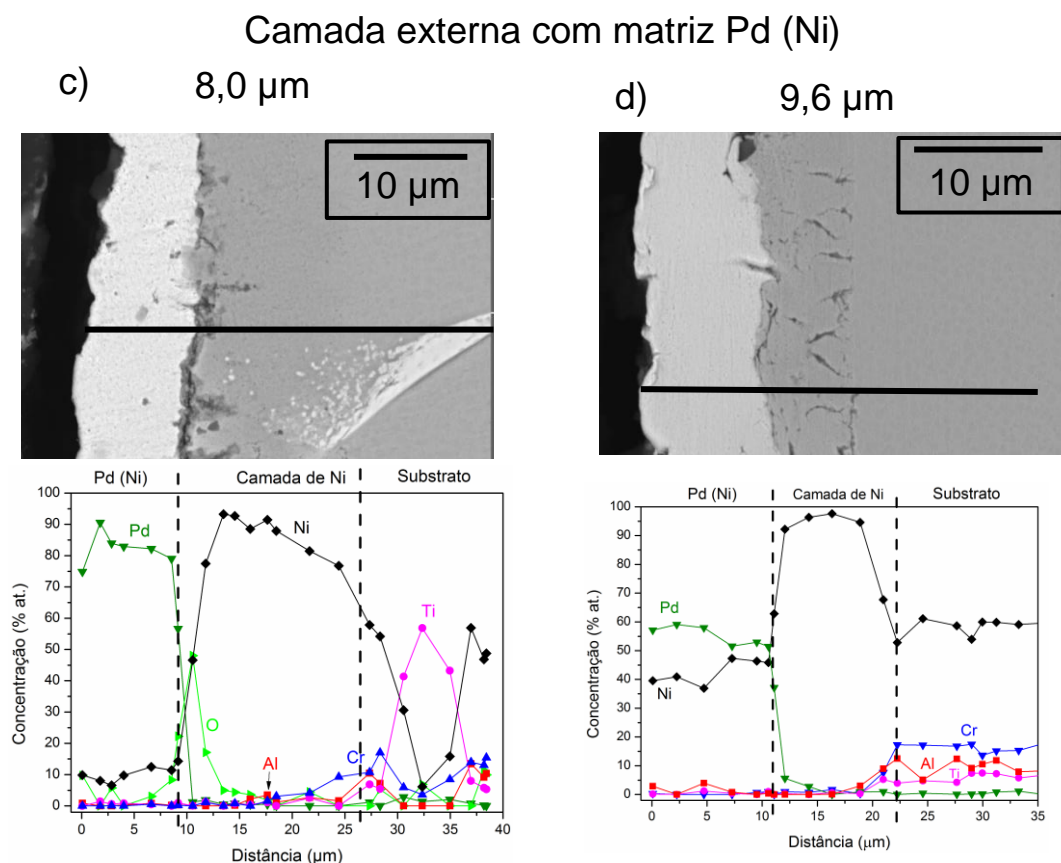
FIGURA 52 – IMAGEM OBTIDA EM MEV (MODO BSE), JUNTAMENTE COM O PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA, NA SEÇÃO TRANSVERSAL DA SUPERFÍCIE DA LIGA DE Ni, MODIFICADA COM ESPESSURA INICIAL DE CAMADA DE Pd COM: a) 3,2 μm ; b) 4,8 μm ; c) 8,0 μm ; d) 9,6 μm , APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 830 $^{\circ}\text{C}$ POR 2 h

Camada externa com matriz Ni (Pd)



Continua na próxima página

FIGURA 52 – IMAGEM OBTIDA EM MEV (MODO BSE), JUNTAMENTE COM O PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA, NA SEÇÃO TRANSVERSAL DA SUPERFÍCIE DA LIGA DE Ni, MODIFICADA COM ESPESSURA INICIAL DE CAMADA DE Pd COM: a) 3,2 μm ; b) 4,8 μm ; c) 8,0 μm ; d) 9,6 μm , APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 830 $^{\circ}\text{C}$ POR 2 h



FONTE: O autor (2018).

Em função da composição de Pd na camada externa, pode-se dividir as superfícies da liga de Ni modificadas com Pd em dois grupos: um grupo onde a concentração de Pd na camada externa é menor que a de Ni, ou seja, matriz Ni com Pd em solução sólida (Ni (Pd)), e outro grupo em que a concentração de Pd é maior que a concentração de Ni, ou seja, a camada possui matriz de Pd com Ni em solução sólida (Pd (Ni)). Essas características impactam diretamente na distribuição de Pd nos revestimentos aluminizados.

APÊNDICE C – ARTIGO: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Pt NA ESTRUTURA DE REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS SOBRE LIGA À BASE DE Ni

Surface & Coatings Technology 332 (2017) 57–63



Contents lists available at ScienceDirect

Surface & Coatings Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/surfcoat



Influence of Pt concentration on structure of aluminized coatings on a Ni base superalloy



E. Pauletti^a, A.S.C.M. d'Oliveira^{b,*}

^a Post-graduation program on Materials Science and Engineering, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR, Brazil

^b Mechanical Engineering Department, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Diffusion coatings
Out-of-pack diffusion
Aluminides
Oxidation
Platinum

ABSTRACT

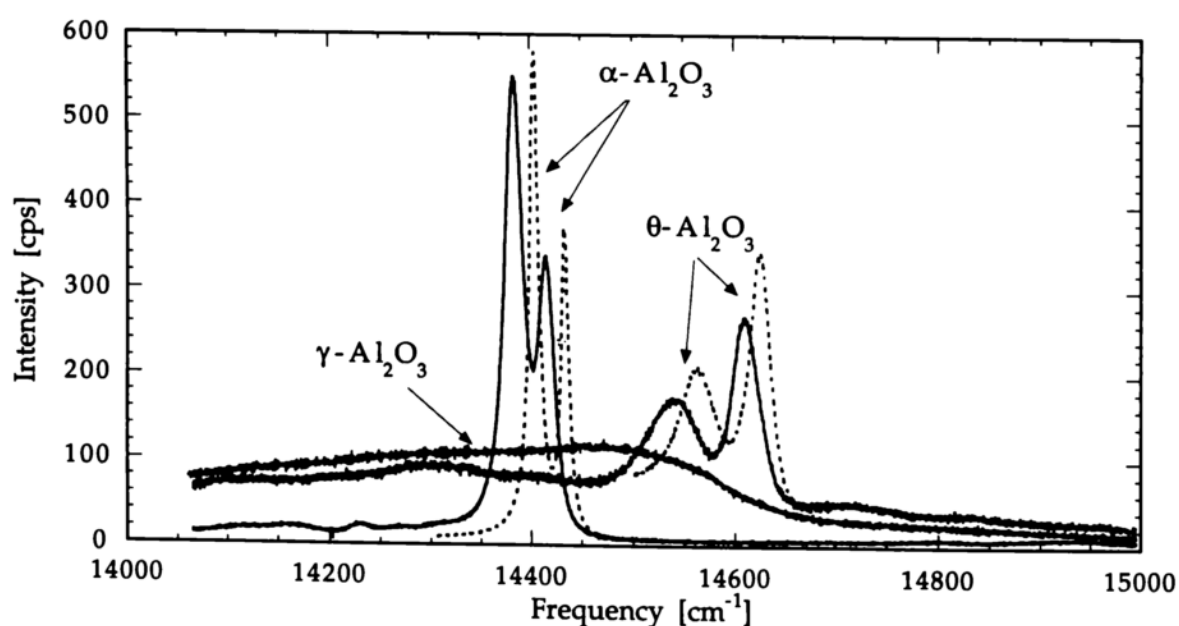
Aluminum diffusion coatings have been processed by chemical vapor deposition techniques. Particularly, pack cementation is frequently used to process competitive oxidation resistance coatings on Ni based alloys. The superior oxidation resistance is associated with the presence of a NiAl layer that supplies Al to maintain a continuous and adherent α -Al₂O₃ film. Further enhancements on the performance are gained when a layer of Pt is deposited on the Ni based alloy before aluminization. Typically, the role of Pt on the performance of coatings has been characterized using aluminizing procedures by immersion of parts in the pack mixture. This work assessed the influence of Pt concentration on the structure of out-of-pack aluminized coatings aiming to clarify some contradictory results in the literature. Pt layers of 3 and 7 μ m thicknesses were electroplated on a Ni superalloy. Aluminization at 1100 °C for 5 h used out-of-the pack procedures avoiding direct contact between samples and the pack mixture. Analysis revealed that aluminized coatings are composed of two main regions: a layer of β -(Ni,Pt)Al and a interdiffusion zone (IDZ). Increasing Pt concentration increased the total thickness of coatings, smoothen the Al gradient in coatings and reduced the Kirkendall porosity. These effects are a consequence of Pt in reducing the activation energy for Al diffusion contributing to a higher atomic mobility of Al in the β -(Ni,Pt)Al layer. Richer Pt coatings enhanced oxidation performance due to the formation and maintenance of a continuous and adherent α -Al₂O₃ film and the lower density and dimensions of voids at the NiAl/Al₂O₃ interface.

Acesso em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.052>

APÊNDICE D – IDENTIFICAÇÃO DAS FORMAS POLIMÓRFICAS DA Al_2O_3 POR TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

A identificação das diferentes formas polimórficas da alumina, por técnicas de fotoluminescência, é baseada na excitação dos íons substitucionais Cr^{3+} presentes em pequenas quantidades na rede das diferentes formas estáveis ou metaestáveis da Al_2O_3 . Para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ livre de estado de tensões o espectro consiste de dupletos em 14.402 e 14.432 cm^{-1} , denominados linhas de fluorescência R1 - R2 (FIGURA 53). Espectros com dupletos próximos de 14.563 e 14.627 cm^{-1} (linhas T1 - T2) correspondem a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ livre de estado de tensões. As diferenças nos espectros são resultado das diferenças nas distâncias entre o Cr^{3+} e o O^{2-} nas estruturas α e θ . Quando as estruturas α e θ são deformadas, o campo cristalino dos íons Cr^{3+} é perturbado promovendo o deslocamento das bandas (linhas sólidas). Este efeito é denominado efeito piezospectroscópico. A ampla banda com máximo próximo de 14.470 cm^{-1} corresponde à forma metaestável $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TOLPYGO; CLARKE, 2000). Espectros com bandas de θ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mais bem definidas correspondem a aluminas com menor concentração de impurezas em sua estrutura.

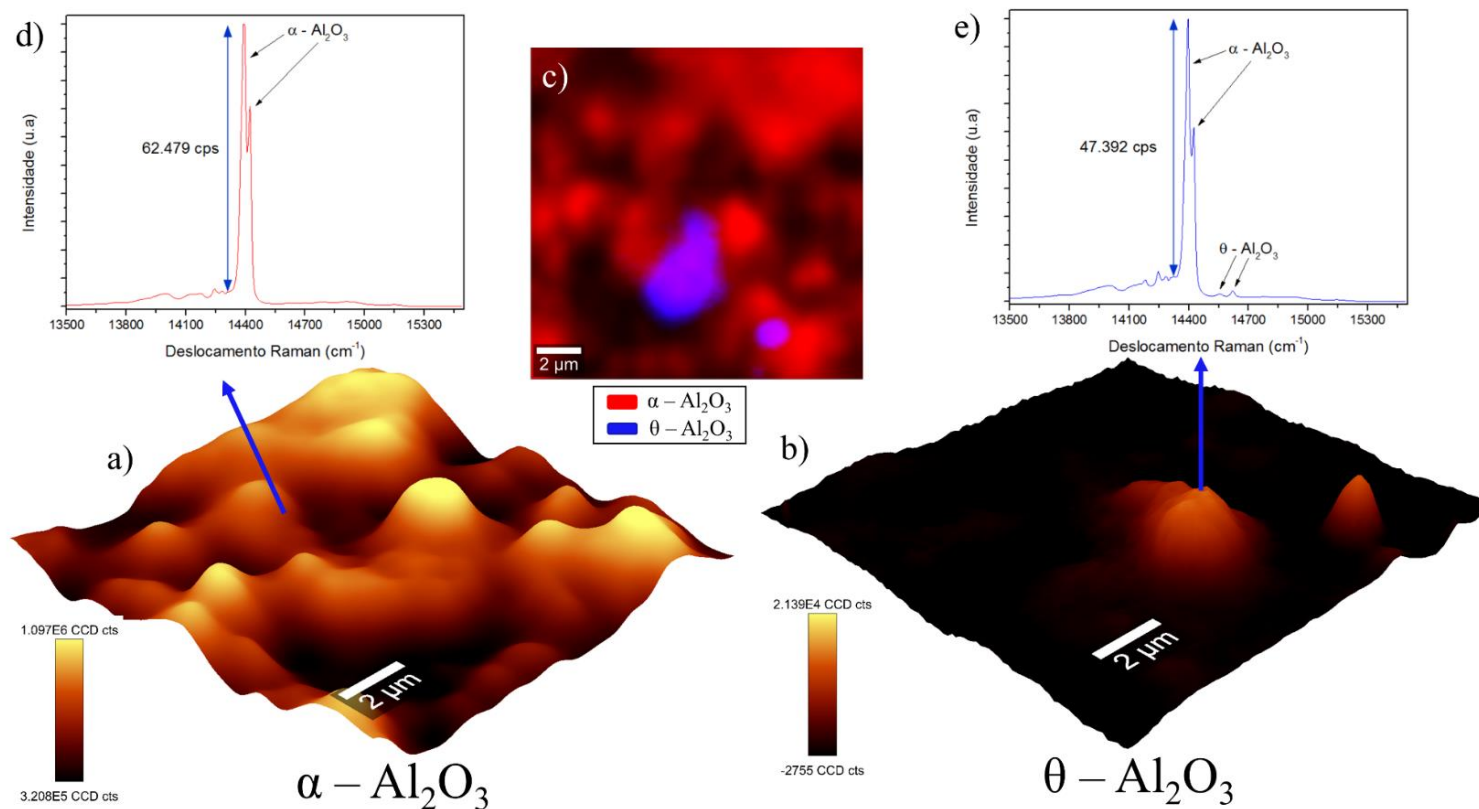
FIGURA 53 – ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA DO Cr^{3+} EM ALUMINAS α , θ e γ . AS LINHAS PONTILHADAS CORRESPONDEM AO ESPECTRO LIVRE DE ESTADO DE TENSÕES PARA AS ALUMINAS α E θ . AS LINHAS SÓLIDAS CORRESPONDEM ÀS ALUMINAS SOB ESTADO DE TENSÕES



FONTE: Tolpygo e Clarke (2000).

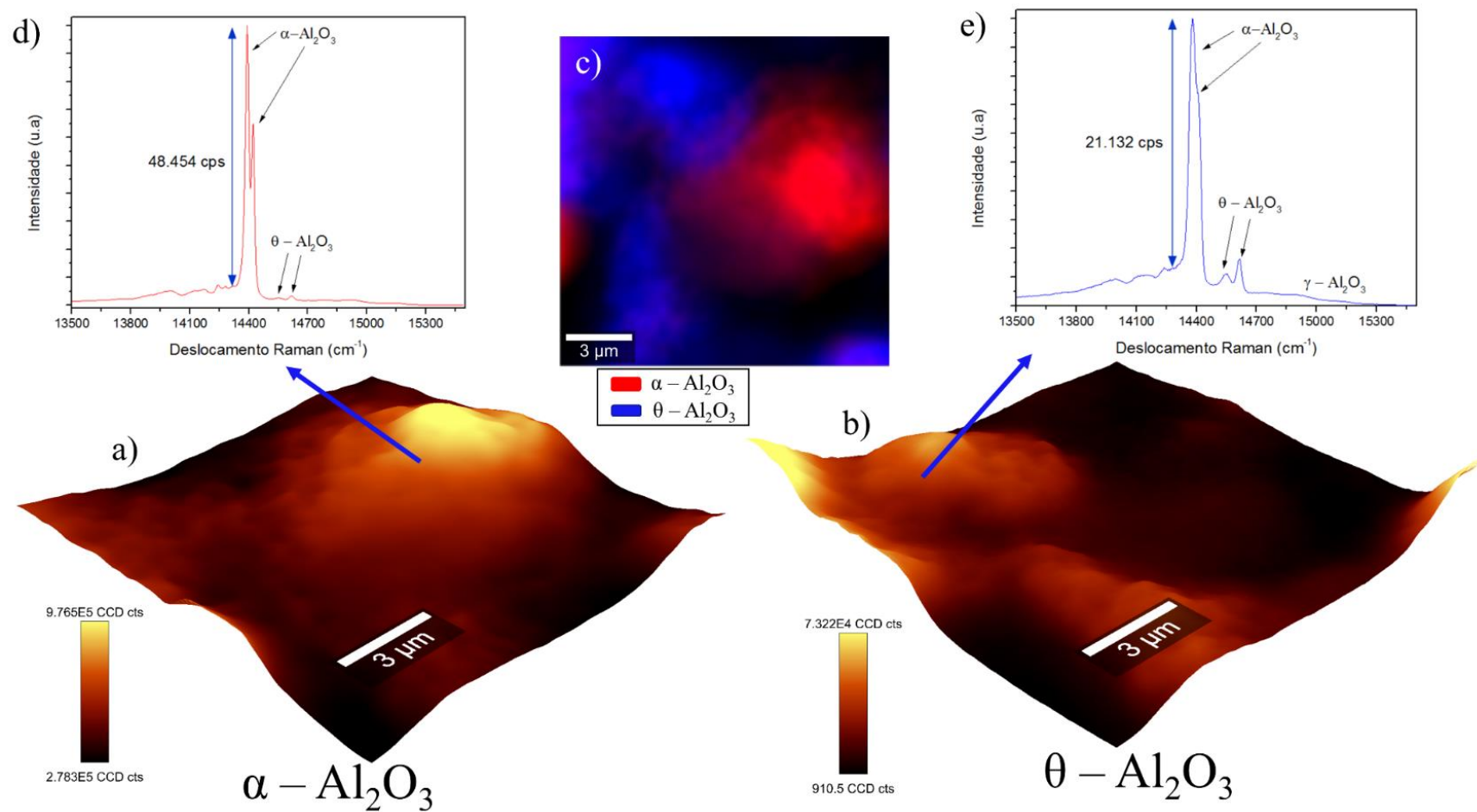
APÊNDICE E – RESULTADOS DE MAPEAMENTO CONFOCAL RAMAN APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA DOS REVESTIMENTOS

FIGURA 54 – MAPEAMENTO CONFOCAL RAMAN NA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO SEM MODIFICAÇÃO, APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 °C: a) MAPEAMENTO NA FAIXA DE ESPECTRAL DE 14.308 A 14.472 cm^{-1} ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); b) MAPEAMENTO NA FAIXA ESPECTRAL DE 14.506 A 14.663 cm^{-1} ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$); c) MAPEAMENTO CONJUNTO MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DAS FORMAS POLIMÓRFICAS DA Al_2O_3 ; d e e) ESPECTROS EM REGIÕES ESPECÍFICAS DA SUPERFÍCIE



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 55 – MAPEAMENTO CONFOCAL RAMAN NA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO ALUMINIZADO MODIFICADO COM A CAMADA DE Pd COM 9,6 μm , APÓS OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA A 1000 $^{\circ}\text{C}$: a) MAPEAMENTO NA FAIXA DE ESPECTRAL DE 14.308 A 14.472 cm^{-1} ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); b) MAPEAMENTO NA FAIXA ESPECTRAL DE 14.506 A 14.663 cm^{-1} ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$); c) MAPEAMENTO CONJUNTO MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DAS FORMAS POLIMÓRFICAS DA Al_2O_3 ; d E e) ESPECTROS EM REGIÕES ESPECÍFICAS DA SUPERFÍCIE



FONTE: O autor (2018).